



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 512 660 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 92250106.9

51 Int. Cl. 5: **A62D 3/00**

22 Anmeldetag: 05.05.92

30 Priorität: 08.05.91 DE 4115435

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.11.92 Patentblatt 92/46

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC
NL PT SE

71 Anmelder: **BC BERLIN-CONSULT GmbH**
Ernst-Reuter-Platz 10
W-1000 Berlin 10(DE)

72 Erfinder: **Watermann, Klaus-Jürgen**
Friedrich-Franz-Strasse 38
W-1000 Berlin 42(DE)
Erfinder: **Strüven, Gunter**
Hausotterstrasse 95
W-1000 Berlin 51(DE)
Erfinder: **Dahn, André**
Jungfernheideweg 33
W-1000 Berlin 13(DE)

74 Vertreter: **Wablat, Wolfgang**
Patentanwalt Dr.-Ing. Dr. jur. Dipl.-Chem. W.
Wablat Potsdamer Chaussee 47
W-1000 Berlin 38(DE)

**WITH
TRANSLATION
ATTACHED**

54 Verfahren und Anlage zur kombinierten chemisch-biologischen Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen.

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur kombinierten chemisch-biologischen Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen. Durch die Erfindung wird erstmals ein Verfahren und eine Anlage zur Verfügung gestellt, die im Gegensatz zu derzeitigen Entsorgungsverfahren das Freisetzen von luft-, boden- oder wassergefährdenden Stoffen weitgehend ausschließen und bei geringem Investitionsaufwand kostengünstig betrieben werden können.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. Anlage anfallenden Reststoffe können als Bodenverbesserer oder als Brennmaterial verwendet werden.

EP 0 512 660 A1

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 512 660 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 92250106.9

51 Int. Cl.⁵: **A62D 3/00**

22 Anmeldetag: 05.05.92

30 Priorität: 08.05.91 DE 4115435

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.11.92 Patentblatt 92/46

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC
NL PT SE

71 Anmelder: BC BERLIN-CONSULT GmbH
Ernst-Reuter-Platz 10
W-1000 Berlin 10(DE)

72 Erfinder: Watermann, Klaus-Jürgen
Friedrich-Franz-Strasse 38
W-1000 Berlin 42(DE)
Erfinder: Strüven, Gunter
Hausotterstrasse 95
W-1000 Berlin 51(DE)
Erfinder: Dahn, André
Jungfernheldeweg 33
W-1000 Berlin 13(DE)

74 Vertreter: Wablat, Wolfgang
Patentanwalt Dr.-Ing. Dr. jur. Dipl.-Chem. W.
Wablat Potsdamer Chaussee 47
W-1000 Berlin 38(DE)

54 Verfahren und Anlage zur kombinierten chemisch-biologischen Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen.

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur kombinierten chemisch-biologischen Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen. Durch die Erfindung wird erstmals ein Verfahren und eine Anlage zur Verfügung gestellt, die im Gegensatz zu derzeitigen Entsorgungsverfahren das Freisetzen von luft-, boden- oder wassergefährdenden Stoffen weitgehend ausschließen und bei geringem Investitionsaufwand kostengünstig betrieben werden können.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. Anlage anfallenden Reststoffe können als Bodenverbesserer oder als Brennmaterial verwendet werden.

EP 0 512 660 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur kombinierten chemisch-biologischen Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen.

Bei Schießpulver und Sprengstoffen handelt es sich in erster Linie um organische Nitroverbindungen, wobei insbesondere die Nitroaromaten und deren Folgeprodukte aus chemischen oder biologischen Zersetzungsreaktionen aufgrund ihrer cancerogenen Wirkung als Problemstoffe anzusehen sind.

Die sicherheitstechnischen Anforderungen bei der Entsorgung dieser Stoffe sind sehr hoch. Dementsprechend ist ein Verfahren notwendig, welches

- einen störungsfreien und risikolosen Betrieb gewährleistet,
- einen weitgehenden Abbau der oben genannten Problemstoffe sicherstellt und
- sich durch geringen Schadstoffausstoß auszeichnet.

Für die Entsorgung von Schießpulver und Sprengstoffen bieten sich

- thermische,
- naß-chemische und
- bio-chemische

Verfahren an.

Bei herkömmlichen thermischen Entsorgungsverfahren werden hohe Anforderungen an die notwendige Rauchgasreinigung gestellt. Die Schieß- und Sprengstoffe enthalten hohe Gewichtsanteile an Stickstoff und Sauerstoff. Diese führen bei der Verbrennung - dies gilt auch bei vorgeschalteter Druckvergasung mit Nachverbrennung - und in geringerem Maße bei der pyrolytischen Zersetzung mit anschließender Verbrennung zu einem hohen Stickoxidgehalt im Rauchgas. Der Einsatz einer Denox-Stufe ist aus diesem Grund erforderlich. Da jedoch durch die erforderliche Filteranlage die Verbrennungsanlage als abgeschlossen anzusehen ist, ist die Betriebssicherheit der Gesamtanlage insbesondere der RGA bei auftretenden Druckstößen bei reiner Verbrennung des Sprengstoffes nicht gewährleistet. Folglich bietet sich eine thermische Entsorgung entweder nur unter Verschneidung mit anderen Brennstoffen oder in einer Verbrennung mit leichtem Überdruck an. Somit stellen die thermischen Verfahren einen hohen apparativen Aufwand mit entsprechend hohem Investitionsaufwand dar. Von Vorteil ist eine Abwärmenutzung aus dem Verbrennungsprozeß.

Die naß-chemischen Entsorgungsverfahren stellen zwar aufgrund ihres wäßrigen Arbeitsmediums eine zusätzliche Sicherheitsmaßnahme dar, sind aber mit hohen Betriebskosten für die Chemikalien verbunden. Eine Nutzung der in dem Schießpulver enthaltenen Energie erfolgt mit geringerem Wirkungsgrad als bei thermischen Verfahren. Des weiteren fällt beim naß-chemischen Verfahren ein

Abwasser mit hohem Nitratgehalt an, welches bei der Einleitung zusammen mit Phosphaten zur Eutrophierung der Gewässer beiträgt.

Im Zuge der derzeitigen Entwicklung sind im Rahmen der weltweiten Abrüstungsmaßnahmen in der Bundesrepublik Deutschland Lösungen zur Delaboration der aus der Auflösung der NVA anfallenden Munition und der überalteten Munitionsbestände aus der Bundeswehr und der Alliierten sowie zur umweltverträglichen Entsorgung der aus der Delaboration anfallenden Abfälle erforderlich. Bei der Delaboration der Munition fallen große Mengen an Treibmittel und andere Explosivstoffe an. Die bisher im Laufe der letzten Jahrzehnte gängige "Entsorgungsmethode", die bei der Produktion aus der Rüstungsindustrie anfallenden Überschüsse oder überalteten Lagerbestände entweder auf Halden zu verkippen (z. B. "Trihalden" in Stadtallendorf, Elsnig b. Torgau und Klausthal-Zellerfeld) und mit Erde zuzuschütten bzw. als Haufwerk in einer Sammelschale offen zu verbrennen, sollte zukünftig keine Anwendung mehr finden, da hierbei die Freisetzung von Stickoxiden und Cyaniden in die Abluft sowie die Belastung von Böden und Grundwässern mit cancerogenen und mutagenen Stoffen wie TNT, DNT, Diphenylamine, Hexa, Nitrosodiphenylamine, Aminobenzole, etc. nicht zu vermeiden ist und die Folgekosten für eine anschließende Sanierung der kontaminierten Flächen zu hoch sind. Versuche zur umweltgerechten Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen sind meist nur im Labormaßstab durchgeführt worden und haben nur in einigen Fällen den Technikußmaßstab oder großtechnischen Maßstab erreicht.

Einige thermische Verfahren, in denen beispielsweise in einer Wirbelschichtfeuerung eines Kraftwerkes in Dresden die Explosivstoffe durch Verschneiden mit dem Brennmaterial entsorgt werden, sind nach bundesdeutschem Umweltrecht nur bedingt genehmigungsfähig. Eine Ausnahme stellt bislang die auf Bundeswehrgelände betriebene thermische Kampfstoffentsorgungsanlage in Munster dar, bei der ein Genehmigungsverfahren nach 17. BImSchG nicht durchgeführt wurde. In dieser Anlage soll neben Kampfstoffen auch ein Teil der Explosivstoffe mit entsorgt werden.

Bei der Erweiterung der Anlage wird jedoch ein entsprechendes Genehmigungsverfahren erforderlich.

Das Ziel der Erfindung besteht darin, erstmals ein Verfahren und eine Anlage zur kombinierten chemisch-biologischen Entsorgung von Explosivstoffen oder explosivstoffhaltigen Reststoffen zur Verfügung zu stellen, die im Gegensatz zu derzeitigen Entsorgungsverfahren das Freisetzen von luft-, boden- oder wassergefährdenden Stoffen weitgehend ausschließen und bei geringem Investitions-

aufwand kostengünstig betrieben werden können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein chemisch-biologisches Verfahren und eine Anlage zur Beseitigung und Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen zu schaffen, wobei die unmittelbare Gefährdung der Bevölkerung durch Explosion der oben genannten Stoffe oder Freisetzung der darin enthaltenen toxischen Substanzen in die Umwelt infolge unsachgemäßer Lagerung, Handhabung oder Entsorgung durch eine für diese Stoffe gemäß derzeit geltenden Umweltrecht nicht genehmigungsfähigen Anlage vermieden werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kombinierten chemisch-biologischen Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen, das sich durch folgende Verfahrensschritte auszeichnet:

- a) Lagerung der Explosivstoffe aus der Delaboration oder Überschußproduktion oder die bei einer Sanierung von Rüstungsaltslasten evtl. anfallenden explosivstoffhaltigen Reststoffe in einem Speicherbehälter als ein als wäßrige Suspension vorliegendes Explosivstoffgemisch,
- b) Hydrolyse der in der Suspension vorliegenden Inhaltsstoffe nach Zugabe von Säure, Lauge oder Enzymen, Zerlegung der hochmolekularen organischen Stoffe in niedermolekulare organische und anorganische Bestandteile, die in der Prozeßlösung leichter löslich sind und somit in der nachgeschalteten biologischen Stufe effektiver behandelt werden können, der Betriebsbereich liegt je nach Einsatzstoff und Betriebsmittel zwischen 30 °C und 0,2 bar (optimale Enzymaktivität in diesem Temperaturbereich bei Aufschluß von Nitrozellulose durch Zellulose) bis zum kritischen Punkt des Prozeßwassers bei 374 °C und 221 bar, die Abtrennung kolloidal vorliegender hochmolekularer Hydrolyserestprodukte mit einer entsprechenden Trennvorrichtung, hierbei anfallenden Konzentrate werden der Hydrolysestufe wieder zugeführt und Inertstoffe aus dem Prozeß ausgeschleust,
- c) die während der Hydrolyse unter Umständen auftretenden Abgase werden absorptiv, adsorptiv oder chemisorptiv gereinigt, die dabei anfallenden Schadstoffkonzentrate werden in die biologische Behandlungsstufe geleitet,
- d) die durch die Hydrolyse entstandenen organischen Verbindungen sowie die infolge der Freisetzung von funktionellen Gruppen in Lösung gegangenen anorganischen Bestandteile wie Nitrit oder Nitrat, dienen, nach einer entsprechend vorgegebenen Verdünnung, in einem anoxisch geführten biologischen Abbauprozess als Substrat und/oder als Sauerstoffquelle für die Mikroorganismen, die Sauerstoffdonatoren Nitrit und Nitrat werden durch eine enzymatische Re-

duktion in erster Linie in reinen Stickstoff überführt (Denitrifikation) und nur zu einem geringen Anteil in Ammonium oder Ammoniak umgewandelt (Ammonifikation), der hierdurch freigesetzte Sauerstoff dient den Mikroorganismen zur Oxidation der organischen Inhaltsstoffe in der Prozeßlösung, das in diesem biologischen Abbauprozess entstehende Abgas ist nahezu frei von toxischen Substanzen (Stickoxide) und setzt sich weitgehend aus den Inertgasen N₂ und CO₂ zusammen,

d) der Nitrit- bzw. Nitratüberschuß in der Prozeßlösung kann nach Zugabe von weiteren Trägern von organischen Verbindungen (Cosubstrat) wie

- kommunales Abwasser,
- Naßmüll,
- Überschußschlamm einer kommunalen Kläranlage,
- Abwässer oder Abfälle aus der Lebensmittelindustrie oder
- organisch belastete Grundwasser

wiederum mikrobiell umgesetzt werden,

f) die schwer abbaubaren organischen Inhaltsstoffe, die in der anoxischen biologischen Stufe nicht mikrobiell umgesetzt werden konnten, werden in einer aeroben biologischen Stufe mineralisiert, in der gleichzeitig eine vollständige Nitrifikation erfolgt, das Prozeßwasser weist am Ablauf des aerob betriebenen Bioreaktors nahezu kein Nitrit und Ammoniak auf,

g) in der nachgeschalteten Vorrichtung erfolgt die Abtrennung kolloidal vorliegender Biomasse und hochmolekularer Hydrolyserestprodukte sowie deren Rückführung in die vorgenannte Hydrolysestufe oder Behandlung in einer weiteren biologischen anaeroben Vergärungsstufe,

h) photochemische oder rein chemische Behandlung des Ablaufs aus der aeroben biologischen Stufe sowie eine weitere biologische Nachbehandlung, eine Abtrennung der persistenten Organika durch eine nachgeschaltete Adsorptions- oder Absorptionsstrecke, eine Schlammmentwässerung des Überschußschlammes aus allen oben genannten biologischen Stufen, eine Filtratabwasserrückführung zur Entsorgungsanlage und eine biologische Stabilisierung des teilentwässerten Schlammes (sofern erforderlich) oder eine direkte thermische Weiterbehandlung in einer Pyrolyse oder einer Verbrennung,

i) weitgehende Wiederverwendung des Prozeßwassers für die Verdünnung der anfallenden konzentrierten Lösungen aus der Hydrolysestufe.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind dadurch gekennzeichnet,

- daß die bei der Hydrolyse frei werdende Wärmeenergie innerhalb der Anlage für die Beheizung anderer Verfahrensstufen genutzt wird,
- daß eine nach Salzgehalt gesteuerte Prozeßwasserkreislaufführung zur Zwischenspeicherung des Prozeßwassers gegeben ist,
- daß die anfallenden Konzentrate und Regenerate aus den zur Aufbereitung der Prozeßlösung eingesetzten physikalischen Trennverfahren zwischengelagert und in den biologischen oder chemischen Behandlungsstufen nochmals behandelt werden,
- daß das Verfahren in Kombination oder parallel zu einer kommunalen Kläranlage, einer Industriekläranlage oder einer Müllvergärungsanlage betrieben wird,
- daß aus einem Einsatzstoff mit hohem Stickstoffmassenanteil ein weitgehend von Stickstoffen befreites organisches Restprodukt anfällt,
- daß als Cosubstrat Zucker, Melasse, andere Rückstände aus der Lebensmittelindustrie, Naßmüll, kommunales oder organisch verschmutztes Industrieabwasser, mit organischen Verbindungen kontaminiertes Grundwasser und Filtratwasser aus den kommunalen Kläranlagen eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens zur kombinierten chemisch-biologischen Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen mit einem Oxidationsreaktor mit nachgeschaltetem Bioreaktor und/oder nachgeschalteter Absorberharzkolonne zur weitgehenden Abreinigung chemisch und biologisch vorbehandelter Schießpulverlösungen, mit mehreren Bioreaktoren zur kombinierten anoxischen, aeroben und/oder anaeroben Behandlung der chemisch hydrolysierten Explosivstoffsuspensionen, mit mehreren parallel und in Reihe schaltbaren Autoklaven als ein- oder mehrstufiges Hydrolyseverfahren, die sich dadurch auszeichnen, daß eingangsseitig der Explosivstoff und der explosivstoffhaltige Reststoff vorzerkleinert als wäßrige Suspension über eine Transportvorrichtung oder -leitung nach Zwischenlagerung der Hydrolysestufe zugeführt wird, daß als 1. Hydrolysestufe ein Reaktor für einen Betriebsdruck wahlweise von 0,2 bis 221 bar und bei Temperaturen zwischen 50 ° bis 374 ° C eingesetzt wird, daß der nicht hydrolysierte Rückstand über eine Feststofftrennvorrichtung von der wäßrigen Lösung separiert und der Hydrolysestufe wieder zugeführt wird, daß filtratseitig zur Nitrit- und Nitratelimination ein ein- oder mehrstufiges anoxisches biologisches Verfahren eingesetzt wird, in der infolge der Denitrifikation eine weitgehende Veratmung der gelösten organischen niedermolekularen Hydrolysepro-

duktion erfolgt, daß für die einzelnen anoxisch, aerob und anaerob betriebenen Bioreaktoren eine Heizvorrichtung vorgesehen ist, mit der die Betriebstemperaturbereiche zwischen 15 ° bis 65 ° C gefahren werden können, daß hinter der anoxischen biologischen Stufe für die Rückhaltung der denitrifizierenden Bakterien im Reaktor eine Vorrichtung zur Biomassensaperation vorgesehen ist, daß im Anschluß der klarwasserführende Anteil zur weitgehenden Mineralisation der schwer abbaubaren organischen Inhaltsstoffe einer weiteren aeroben und/oder anaeroben Behandlung in einem Bioreaktor oder mehreren hintereinandergeschalteten Bioreaktoren unterzogen wird, daß im Ablauf der vorgenannten biologischen Stufe, im Fall hoher Restkonzentrationen an persistenten oder an nur in den vorgeschalteten Reaktorstufen nicht behandelbaren organischen Substanzen, über eine Trennvorrichtung der organische Anteil mit mittlerem und hohem Molekulargewicht nahezu vollständig aus der Prozeßlösung entfernt und als Konzentrat entweder in die Hydrolysestufe zurückgeführt oder nach einer biologischen Vergärung zu niedermolekularen Verbindungen als Cosubstrat in die anoxische biologische Stufe zurückgeführt wird und der von Organika abgereicherte Anteil nach weiterer Behandlung als Abwasser aus dem Prozeß ausgeschleust wird.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Anlage sind dadurch gekennzeichnet,

- daß eingangsseitig zum Hydrolysereaktor zur Ergänzung der Suspension eine oder mehrere Dosiervorrichtungen für Laugen, Säuren und Enzyme einschließlich der entsprechenden Bevorratung vorgesehen sind,
- daß der für den Hydrolyseprozeß optimale Stoffaustausch leistungseintragsreguliert über eine entsprechende mechanische Mischvorrichtung sowie die Massenstromregulierung des Einsatzstoffes über Temperaturmessung gesteuert wird,
- daß jeder einzelne Hydrolysereaktor zur Prozeßoptimierung in einen anderen Druck-, Temperatur- und pH-Wertbereich fahrbar ist und eine entsprechende Wärmezufuhr oder -abfuhr durch Wärmetauscher oder Heizvorrichtung erfolgt und die Abwärme für das Inertstoffwaschwasser nutzbar ist,
- daß eine Feststofftrennvorrichtung für die nicht hydrolysierten Anteile (Hydrolyserückstand) in der letzten Hydrolysestufe, aus der der Hydrolyserückstand ausgeschleust wird, vorgesehen ist,
- daß für den Hydrolyserückstand eine gesonderte Waschvorrichtung mit Ableitung der Waschwässer in die anoxische oder aerobe biologische Stufe oder in die Hydrolysestufe

- vorgesehen ist,
- daß zwischen der Hydrolysestufe und der anoxischen biologischen Stufe ein Vorratsbehälter zur Zwischenspeicherung der aufgeschlossenen Explosivstoffe und/oder explosivstoffhaltigen Reststoffe vorgesehen ist, 5
 - daß in dem Denitrifikationsreaktor zur Gewährleistung einer nahezu vollständigen Nitrit- und Nitrat-elimination eine Dosiervorrichtung für unterstützendes Cosubstrat vorgesehen ist, 10
 - daß für mindestens eines der Cosubstrate eine entsprechende Dosiervorrichtung vorgesehen ist, 15
 - daß der Leistungseintrag für die Durchmischung in dem Reaktor der anoxischen Stufe entweder über Flüssigkeitsumlauf oder Einblasen des Überschußstickstoffes aus der Denitrifikation erfolgt und für das überschüssige Stickstoffgas eine Zwischenspeicherung in einem gesonderten Behältnis vorgesehen ist, 20
 - daß in dem aeroben Bioreaktor neben einer Mineralisierung der restlichen organischen Inhaltsstoffe eine weitgehende Nitrifikation erfolgt und ein nitratreicher Ablaufteilstrom durch Kreislaufführung der vorgeschalteten anoxisch betriebenen Stufe als gasfreie Sauerstoffversorgung vorgesehen ist, 25
 - daß für alle Bioreaktoren jeweils Dosiervorrichtungen für Spurenelemente und Nährsalze und mechanische Vorrichtungen zur Schaumbekämpfung vorgesehen sind, 30
 - daß zur weiteren Behandlung des anfallenden Abwassers ein chemischer Oxidationsreaktor, der einer Umwandlung oder Mineralisation niedermolekularer persistenter Organiken und Anorganiken dient, vorgesehen ist, 35
 - daß für die evtl. entstehenden Restprodukte im Abwasser eine biologische Nachbehandlung in einem Biofestbettumlaufreaktor erfolgt und, sofern diese nicht ausreichend ist, als Sicherheitsstufe eine Adsorptions- oder Absorptionsstrecke vorgesehen ist, 40
 - daß für Abwasser mit hohem Salzgehalt eine Umkehrosmostufe, bei der das Konzentratvolumen über eine nachgeschaltete ein- oder mehrstufige Verdampferanlage auf das Feststoffvolumen reduziert und das Permeat sowie das Brüdenkondensat als Prozeßwasser der Hydrolysestufe zurückgeführt wird, vorgesehen ist, 45
 - daß neben der Abwasserreinigungsvorrichtung ein Pflanzenklärverfahren als Restreinigungsstufe vorgesehen ist, 50
 - daß zur Zwischenspeicherung der in der Adsorptions- oder Absorptionsstufe anfallenden Regenerate ein Regeneratbehälter, in dem die Regenerate über eine Rücklauflei-

tung eingeleitet werden und durchflußkontrolliert über den Hauptvolumenstrom der chemischen Oxidationsstufe zugeführt werden, vorgesehen ist,

- daß der Leistungseintrag im chemischen Oxidationsreaktor mit Hilfe der durch die Kreislaufpumpe erfolgten Umwälzung erreicht wird, wobei in der Umlaufleitung eine Dosierung des Oxidationsmittels (Ozon, H_2O_2) oder die Umwälzung direkt durch Eintrag ozonhaltiger Luft oder ozonhaltigen Sauerstoffgases erfolgt, 5
- daß zwischen dem Ablauf des aeroben Bioreaktors und einer nachgeschalteten chemischen Oxidationsstufe zur Rückhaltung der kolloidal gelösten Wasserinhaltsstoffe eine Filtrationsvorrichtung, deren filtratseitiger Ablauf zur feststofffreien Behandlung im Oxidationsreaktor zugeführt wird, vorgesehen ist, 10
- daß zur direkten Rückführung des konzentratseitigen Ablaufes aus der Filtrationseinrichtung in die Hydrolysestufe eine Rücklaufleitung vorgesehen ist, 15
- daß die hochmolekularen organischen Anteile im konzentratseitigen Ablauf der Filtrationseinrichtung durch einen anaeroben Bioreaktor im mesophilen oder thermophilen Temperaturbereich weiterbehandelt werden, wobei die entstehenden niedermolekularen organischen Bestandteile in Form von Biogas zur Energienutzung oder als Cosubstrat zur Versorgung des anoxisch betriebenen Bioreaktors einsetzbar sind. 20

Wiederum eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage ist gekennzeichnet durch

- a) eine Vorzerkleinerungsvorrichtung zur Behandlung der grobteiligen Explosivstoffe und explosivstoffhaltigen Reststoffe zur Vergrößerung der reaktiven Oberfläche, 40
- b) einen oder mehrere nachgeschaltete Autoklaven, in denen im Temperaturbereich zwischen 30° bis $374^\circ C$ und einem Druckbereich zwischen 0,2 bis 221 bar nach Zugabe von Lauge oder Säure ein Aufschluß (Hydrolyse) und zum Teil eine Umwandlung der Explosivstoffe und explosivstoffhaltigen Reststoffe in andere niedermolekulare organische und anorganische Bestandteile erreicht wird, 45
- c) eine nachgeschaltete Feststofftrennvorrichtung zur Rückführung der nicht hydrolysierten Bestandteile in die Hydrolysestufe, 50
- d) eine nachgeschaltete biologische Behandlung, bestehend aus im mesophilen Temperaturbereich anoxisch betriebenen Bioreaktoren, einer Vorrichtung zur Biomassenseparation und im mesophilen Temperaturbereich aerob oder anaerob betriebenen Bioreaktoren, 55

- e) eine nachgeschaltete Trennvorrichtung für die nicht biologisch abgebauten hochmolekularen organischen Anteile aus dem Prozeßwasser,
- f) einen filtratseitig nachgeschalteten Oxidationsreaktor für die chemisch oxidative Behandlung der niedermolekularen persistenten Organiken,
- g) einem dem Oxidationsreaktor nachgeschalteten Bioreaktor zur mikrobiellen Nachbehandlung des chemisch vorbehandelten Filtrats,
- h) eine daran anschließende Adsorptions- oder Absorptionsvorrichtung zur Elimination der restlichen organischen Bestandteile aus dem Ablauf des Biorektors,
- i) eine Rücklaufleitung für die weitere Nutzung des Ablaufwassers der Adsorptions- oder Absorptionskolonne als Prozeß- und Transportwasser,
- j) eine pH-Kontrollvorrichtung für das Abwasser vor Ableitung in den Vorfluter,
- k) einen konzentratseitig nachgeschalteten anaeroben Bioreaktor, der zur weitgehenden Vergärung der hochmolekularen organischen Bestandteile im mesophilen oder thermophilen Temperaturbereich eingesetzt wird und
- l) eine schlammseitig nachgeschaltete Behandlung des bei der biologischen Behandlung anfallenden Überschußschlamm, bestehend aus Schlammmentwässerung sowie Aufbereitung und Kompostierung oder Verbrennung.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anlage ist dadurch gekennzeichnet,

- daß bei einer H_2S -Bildung im Reaktor die in der Denitrifikationsstufe anfallenden Abgase zur Sicherheit direkt oder über einen Eisenoxidfilter in den aeroben Bioreaktor geführt werden, wobei der Eisenoxidfilter im Bypass geschaltet ist.

Von erheblicher Bedeutung im Rahmen der Erfindung ist die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Anlage hergestellten stickstoffarmen Überschußschlamm und der restlichen hochmolekularen organischen Inhaltsstoffe des Prozeßwassers

- als Bodenverbesserer oder Kompostzusatz für die Land- oder Forstwirtschaft nach einer Stabilisierung und einer mechanischen Entwässerung oder thermischen Trocknung,
 - als energielieferndes stickstoffarmes Brennmaterial für Kraft- oder Heizwerke,
 - als energielieferndes Biogas nach einer Behandlung in einer anaeroben Vergärungsstufe oder
 - als für die Denitrifikationsstufe nutzbares Co-substrat in Form von niedermolekularen organischen Verbindungen nach einer Behandlung in einer anaeroben Vergärungsstufe,
- sowie des anfallenden Graphits als energieliefere-

des stickstoffarmes Brennmaterial für Kraft- oder Heizwerke.

Die erfindungsgemäße Lösung zeichnet sich also dadurch aus, daß die zu entsorgenden Explosivstoffe bzw. explosivstoffhaltigen Reststoffe als Maßnahme zur Gefahrenabwehr nur in einer wäßrigen Phase oder in ständig angefeuchtetem Zustand gelagert werden, daß die Explosivstoffe bzw. explosivstoffhaltigen Reststoffe nach einer Vorzerkleinerung (beispielsweise durch ein Kegelmahlwerk), sofern erforderlich, als wäßrige Suspension in einen Autoklaven gefördert werden, daß die hochmolekularen organischen Bestandteile nach Zugabe von Säure, Lauge oder Enzymen in einem Autoklaven bei einer Temperatur zwischen 30 ° und 240 °C im Druckbereich zwischen 0,2 und 32 bar hydrolysiert und die verbleibenden nicht hydrolysierten hochmolekularen organischen Verbindungen (wie nicht reagierte Nitrozellulose oder nicht gelöste denitrierte Zellulosereste) nach einer Filtration (beispielsweise Feinfilter) konzentratseitig wieder in dem Hydrolyseprozeß zurückgeführt sowie verbleibende Inertanteile (wie beispielsweise Graphit bei der Entsorgung von Treibmitteln aus Kleinkaliber- und Infanteriemunition oder ausgefällte Karbonate aus dem im Kreislauf geführten Prozeßwasser) aus dem Hydrolyseprozeß ausgeschleust und gewaschen sowie die Waschwässer wieder in die Entsorgungsanlage zurückgeführt werden, daß filtratseitig die niedermolekularen organischen und anorganischen Verbindungen, die durch den Hydrolyseprozeß entstanden sind (wie aliphatische und cyclische Alkane, Alkohole, Aldehyde, Zucker sowie Nitrite und Nitrate, etc.), sowie die bereits als Stabilisatoren oder Zusatzstoffe im Explosivstoff enthaltenen wassergefährdenden Substanzen (wie beispielsweise TNT, DNT, Diphenylamin, etc.), zunächst, nach einer Verdünnung mit dem aus dem Ablauf der Gesamtanlage entnommenen und im Kreislauf geführten Prozeßwasser, in einem anoxischen Bioreaktor durch fakultativ anaerobe und heterotrophe Mikroorganismen weitgehend zu N_2 , CO_2 , und Überschußbiomasse metabolisiert werden, daß die im anoxisch betriebenen Bioreaktor verbleibenden niedermolekularen organischen Inhaltsstoffe in einem nachgeschalteten aeroben Bioreaktor durch aerob heterotrophe Mikroorganismen abgebaut werden, daß gelöste höhermolekulare Organika, freigesetzt aus der Bakerienlysis, anschließend über eine weitere Filtrationsstufe (beispielsweise Ultrafiltration) konzentratseitig allein oder gemeinsam mit dem Überschußschlamm aus den anoxisch bzw. aerob betriebenen Bioreaktoren nach Vergärung in einem aeroben Bioreaktor (beispielsweise Up-flow-Reaktor) dem anoxisch betriebenen Reaktor als Cosubstrat zurückgeführt werden oder direkt in den Hydrolysereaktor zurückgeleitet werden, daß der filtratseitige Ablauf des Prozeß-

wassers chemisch oxidativ (z. B. Ozon oder H_2O_2) in einem Reaktor (z. B. Schlaufenreaktor) und, sofern erforderlich, biologisch in einem Bioreaktor (z. B. Festbettumlaufreaktor) und physikalisch über eine Adsorptions- oder Absorptionskolonne nachbehandelt wird. Von den sowohl wasserseitig als auch feststoffseitig anfallenden Restprodukten aus der Anlage geht für Wasser, Boden oder Luft kein Gefährdungspotential aus.

Die Lagerung der Explosivstoffe und der explosivstoffhaltigen Reststoffe in feuchtem Zustand bzw. in einer wäßrigen Phase bewirkt auf Grund einer weitaus geringeren Explosionsgefahr eine Senkung des Gefahrenpotentials. Des weiteren lassen sich die oben genannten Stoffe bei einer evtl. erforderlichen Vorzerkleinerung von Grobmaterial durch ein Mahlwerk sicherer behandeln. Unkontrollierbare Verpuffungsreaktionen bei der mechanischen Behandlung infolge von örtlichen Überhitzungen im Mahlwerk können vermieden werden. Als Vorzerkleinerungsstufe sind verschiedene Arten von Brechern (z. B. Kegelbrecher, Walzenbrecher) oder Häcksler denkbar. Durch die Vorzerkleinerung wird die reaktive Oberfläche der zu hydrolysierenden Stoffe erhöht und der bei der Hydrolyse erforderliche Chemikalienverbrauch gesenkt. Das entstehende Feinmaterial kann entweder direkt in die Hydrolysestufe weitergeleitet werden oder kann in einem Zwischenspeicher bevorratet werden. Da aus dem Feinmaterial bereits niedermolekulare organische und anorganische Bestandteile in die wäßrige Phase in Lösung gehen, treten unter Umständen Geruchsbelästigungen infolge mikrobieller Zersetzung dieser Stoffe auf, die nur durch Verwendung eines abgeschlossenen Behälters vermieden werden kann. Dabei ist es möglich, die Abluft über einen Eisenoxidfilter weiterzubehandeln oder direkt in eine aerobe Behandlungsstufe einzuleiten. Die Transportleitung zum Zwischenspeicher bzw. zur Hydrolysestufe muß je nach Eingangsdruck in der Hydrolysestufe und im Zwischenspeicher als entsprechende Druckrohrleitung ausgelegt sein. Bei Einsatz einer Freifalleitung in einen drucklosen Behälter reicht auch ein offener Kanal aus. Für beide Leitungen gilt jedoch die Voraussetzung einer turbulenten Strömung zur Vermeidung von Ablagerungen im Kanal bzw. Rohr. Als Rohrmaterial für die Zuleitung kann bis zu Temperaturen von $110^\circ C$ und Drücken bis 16 bar auch Kunststoff eingesetzt werden. Bei höheren Temperatur- bzw. Druckniveaus sollten Stahl oder Nichteisenmetalle eingesetzt werden. Zwischen dem Anschlußflansch der Transportleitung und der 1. Hydrolysestufe kann ein Wärmetauscher geschaltet sein, um die Abwärme des Hydrolysereaktorablaufs für die Erwärmung des Hydrolysereaktorzulaufs zu nutzen. Der Hydrolysereaktor kann sich beispielsweise aus einem oder mehreren Autoklaven zusammensetzen. Um

eine vollständige Vermischung in den Hydrolysestufen zu erreichen, kann der hierfür erforderliche Leistungseintrag entweder über motorisch getriebene Rührer, über Zwangsumlauf der Suspension durch Pumpen oder durch Einblasen von Inertgas erreicht werden. Für die letztgenannte Variante bietet sich vorzugsweise das Überschußgas aus der anoxischen biologischen Stufe an. Unter Umständen ist bei einer autothermen Prozeßführung eine bestimmte Wärmeleistungsabfuhr im Autoklaven zu gewährleisten, um schlagartige Gas- und Energiefreisetzungen zu vermeiden. Im Fall eines gaseitigen Leistungseintrages kann je nach Eintrittsgasvolumenstrom bzw. je nach Gaseintrittstemperatur evtl. der Wärmeverlust aus der Verdampfungswärme ausreichen, um einer Überhitzung vorzubeugen, sofern der Flutpunkt des Reaktors nicht überschritten wird. Ansonsten sind andere Kühlsysteme, wie z. B. Wärmetauscher, im Autoklaven vorzusehen. Die überschüssige Wärmeenergie läßt sich in beiden oben genannten Varianten abführen und in anderen nachgeschalteten Verfahrensstufen weiter nutzen. Mit Hilfe der Hydrolyse werden schwer lösliche und somit mikrobiell schwer verwertbare Organika in leicht lösliche und zum Teil leicht biologisch abbaubare Produkte umgewandelt. Die Hydrolysereaktionen laufen je nach eingestellten pH-Wert und eingestellter Betriebstemperatur unterschiedlich schnell ab. Je nach Art des verwendeten Aufschlußmittels liegen die optimalen Temperatur- und Druckbereiche um 30° bis $150^\circ C$ bzw. 1 bis 4 bar. Bei der Hydrolyse entstehen in erster Linie Nitrite, Nitrate, niedere aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen und gelöste denitrierte Zellulosereste. Des weiteren verbleiben zum Teil nicht reagierte Nitrozellulosebestandteile und Inertanteile wie Graphit als fester Rückstand in der Lösung, die über eine Trennvorrichtung von der flüssigen Phase getrennt werden müssen. Als Trennvorrichtungen bieten sich neben Schwerkraft- und Zentrifugalabscheidern eine Flotationsstufe, Siebvorrichtungen, Fein- oder Mikrofilter oder auch Kombinationen der vorgenannten Separationstechnologien an. Eine Schwerkraftabscheidung läßt sich gleichzeitig in einer zwischen Hydrolysestufe und einer beliebigen Filtrationsvorrichtung vorgesehenen Vorratsbehälter durchführen. Hier können die Inertanteile bereits von den ungelösten organischen Bestandteilen abgeschieden werden. Letztere werden erst mit Hilfe einer nachgeschalteten Filtration aus der flüssigen Phase entfernt und als konzentrierte feststoffhaltige Lösung in die Hydrolysestufe zurückgeführt. Im Hinblick auf eine optimale Ausnutzung der Betriebschemikalien, läßt sich der Vorratsbehälter zusätzlich für einen Nachreifeprozess nutzen, in der aus der vorher in der Hydrolysestufe behandelten Explosionsstoffsuspensionen weitere Feststoffe mit dem Aufschlußmittel reagie-

ren und in Lösung gehen können. Aus der Lösung evtl. entweichende Gase werden über eine Absaugung durch einen Eisenoxidfilter geleitet oder in die aerobe biologische Stufe eingeblasen. Die aus dem Zwischenspeicher entweichende Abluft kann auch über eine Gaswäsche gereinigt werden. Die abgeschiedenen Inertanteile werden nachträglich in einer Waschstufe mit Frischwasser und zugesetzten Säuren oder Laugen von stickstoffhaltigen Substanzen weitgehend befreit und abfiltriert. Die Inertanteile werden in Containern gesammelt und lassen sich als Energieträger in einer Verbrennung ohne zusätzliche Rauchgasreinigung nutzen. Das anfallende Washwasser wird als Filtratabwasser entweder in die Hydrolysestufe oder in die anoxische biologische Stufe zurückgeführt. Die Inertanteile können auch, sofern keine weitere Wassergefährdung durch diese Stoffe ausgeht, als Filtrierhilfsmittel bei der Überschußschlammmentwässerung eingesetzt werden. Das Filtratwasser kann auf Grund der hohen Konzentration an toxisch wirkenden Nitrit nicht in einem aeroben Bioreaktor behandelt werden, da die Stoffwechselaktivität der aeroben Mikroorganismen bei Anwesenheit von Nitrit stark herabgesetzt wird. Aus diesem Grund wird die Lösung zunächst mit dem im Kreislauf geführten Prozeßwasser oder mit anderen Abwasser verdünnt. Die Verdünnung der Lösung richtet sich jedoch in erster Linie nach der maximalen Konzentration von Nitrit, bei der noch keine Abnahme der biologischen Aktivität im Denitrifikationsreaktor auftritt. Anschließend erfolgt zunächst nach einer Neutralisation die Behandlung in einem anoxisch betriebenen Bioreaktor, in dem die gelösten Nitrite und Nitrate für die biochemisch oxidative Umsetzung der organischen Hydrolyseprodukte als Sauerstoffquelle von denitrifizierenden Bakterien genutzt werden können (Denitrifikationsstufe). Somit können gleichzeitig organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe metabolisiert werden. Bei diesem biochemischen Prozeß werden die Nitrite und Nitrate weitgehend in molekularen Stickstoff und nur zu geringen Anteil zu intrazellulärer organisch gebundener Stickstoff bzw. durch Ammonifikation in Ammonium/Ammoniak umgewandelt. Die organischen Inhaltsstoffe werden zum einen unter Ausnutzung des im Nitrit bzw. Nitrat gebundenen Sauerstoff zu CO_2 veratmet (Katabolismus) und dienen zum anderen als Bausteine für den Zellaufbau (Anabolismus). Durch die Nitrat- und Nitritelimination kann der pH-Wert im Reaktor bis auf Werte um 9,6 steigen. Die pH-Wertsteigerung wird nur teilweise durch Umbildung des in Wasser gelösten CO_2 in Karbonate und Hydrogenkarbonate gepuffert und bewirkt eine Erhöhung der dissoziierten organischen Verbindungen. Sofern diese organischen Verbindungen nicht toxisch oder inhibierend auf die Mikroorganismenaktivität wirken, ist auf-

grund des vergrößerten Nahrungsangebotes eine höhere Bakterienwachstumsgeschwindigkeit zu erwarten. Als Denitrifikationsstufe können verschiedene Reaktortypen wie z. B. Rührreaktoren, Schlaufenreaktoren, Wirbelschichtreaktoren, Festbettumlaufreaktoren oder Fließbettreaktoren eingesetzt werden. In allen vorgenannten Reaktorarten kann zur Erhöhung der Bakterienverweildauer Trägermaterial eingesetzt werden. Diese Maßnahme ist jedoch nur dann erforderlich, wenn die Generationsrate der Bakterien größer als ihre Verweildauer im Reaktor ist und deshalb die Mikroorganismen aus dem System ausgewaschen werden (Wash-Out). Andere Möglichkeiten der Bakterienrückhaltung in Reaktionssystemen wäre die Biomassenabscheidung nach dem Prinzip der Schwerkraftabscheidung, Zentrifugalabscheidung, Oberflächen- oder Volumenfiltration und anschließender Bakterien-schlammrückführung. Die Bakterien-schlammrückführung kann mit aerober oder anaerober Schlammstabilisierung gekoppelt sein. Die oben angegebenen Maßnahmen zur Bakterienrückhaltung gelten ebenso für die anderen biologischen Stufen. Da in diesen Hydrolyseprozeßabwässern in den meisten Fällen ein Überangebot an Nitrit und Nitrat gegenüber gelösten organischen Verbindungen vorliegt, ist zur nahezu vollständigen Elimination der anorganischen Stickstoffverbindungen die Zugabe von Cosubstrat in Form von organikahaltigen Abwässern oder Feststoffen erforderlich. Als Cosubstrat finden alle mit Kohlenwasserstoffen belasteten Haushalts- oder Industrieabwässer Verwendung. Des weiteren lassen sich auch Feststoffe (z. B. Naßmüll) oder feststoffhaltige organische Schlämme (z. B. Überschußschlämme aus den Kläranlagen) sowie auch reine organische Verbindungen wie Zucker, reine organische Säuren, Alkohole oder Alkane und Alkanole einsetzen. Dementsprechend sind je nach Einsatzstoff andere Dosiervorrichtungen vorzusehen. Für Feststoffe würden in erster Linie Zentralschleusen oder Excenterschneckenpumpen angewandt. Für Schlämme kämen ebenfalls Excenterschneckenpumpen zum Einsatz. Für die Dosierung von flüssigen und feststofffreien Cosubstraten werden Kreiselpumpen oder Membranpumpen eingesetzt. Die Dosierung von gasförmigen Cosubstrat, z. B. Methan oder Stadtgas, kann über eine zwischen einer Gasdruckleitung und dem Denitrifikationsreaktor installierten, motorisch oder pneumatisch betriebenen Stellglied erfolgen oder das Gas wird über ein Gebläse eingetragen. Im Anschluß an die anoxisch betriebene biologische Stufe folgt eine aerobe biologische Stufe.

Die Elimination der den Stoffwechselprozeß der Mikroorganismen inhibierenden Stoffe wie Nitrit ermöglicht nun eine weitere biologische Behandlung anderer schwer abbaubarer Substanzen in einem aeroben Bioreaktor, in dem unter Umständen si-

multan oder in einer weiteren aeroben biologischen Stufe eine Nitrifikation ablaufen kann. Insbesondere die Mineralisierung von wassergefährdenden Stoffen wie Aminoaromaten, die in der vorgeschalteten anoxischen biologischen Stufe entstehen können, oder im Explosivstoff enthaltene Stabilisatoren, die sowohl in der Hydrolyse als auch in der anoxischen biologischen Stufe nicht angegriffen wurden, ist das wichtigste Ziel der Behandlung in der aeroben Biostufe. Da der Abbau dieser Stoffe längere Verweilzeiten im Reaktor erfordert, wird zur Vermeidung einer Überdimensionierung des Reaktors Trägermaterial für Bakterien eingesetzt, das gleichzeitig die organischen Inhaltsstoffe im Reaktor adsorptiv aus dem Prozeßwasser entfernt. Somit wird die Verweildauer dieser Stoffe von der hydraulischen mittleren Verweilzeit entkoppelt. Bei der Nitrifikation erfolgt eine Oxidation des im Prozeßwasser gelösten Ammoniaks bzw. Ammoniums, das bei der Mineralisierung einiger organischer Verbindungen freigesetzt wird. Das Ammoniak wird wie in jeder kommunalen Kläranlage durch die chemolithoautotrophen Mikroorganismen Nitrosomonas und Nitrobacter zu Nitrit und Nitrat unter gleichzeitiger Zehrung des im Prozeßwasser vorliegenden Karbonatpuffers oxidiert. Der Unterschied gegenüber den Verhältnissen in einer Kläranlage liegt in der wesentlich höheren Ammonium- und somit auch Ammoniakkonzentration und somit im weitaus höheren volumenspezifischen Sauerstoffbedarf. Die Sauerstoffversorgung wird entweder über Druckbelüftung oder Injektoren in der Flüssigkeitsumlaufleitung des Bioreaktors gewährleistet. Die Reaktoren werden entweder mit Luft- oder Reinsauerstoff versorgt. Der Einsatz von Reinsauerstoff ist bei Existenz von leicht strippbaren Inhaltsstoffen dem Einsatz von Luftsauerstoff vorzuziehen. Wird aus Kostengründen der Einsatz von Reinsauerstoff vermieden, so kann die Abluft des Bioreaktors über eine Abluftbehandlung geleitet werden. Es ist jedoch in der Regel zu erwarten, daß die strippfähigen Bestandteile bereits zusammen mit dem aus der anoxischen Stufe überschüssigen Stickstoffgas entweichen, sofern sie nicht mikrobiell verwertet worden sind. Für diesen Fall ist das mit Organika beladene Stickstoffgas über eine Abgasreinigungsstufe zu behandeln. Als Abgasreinigungsstufe bieten sich je nach Inhaltsstoffen Gaswäscher (Strahl-, Zentrifugal- oder Rieselfilmwäscher), Adsorptionsstufen unter Normaldruck (Filter mit Adsorbentien wie z. B. A-Koks, Braukohlenschwelkoks, Kompost), Druckwechseladsorption, Absorptionsstufen (Wäscher mit organischen Absorbentien), Kondensationsstufen (direkte oder indirekte Kondensation), Aerosolabscheidung, chemisorptive Reinigungsstufen (z. B. Eisenoxidfilter), katalytische Nachverbrennung, thermische Nachverbrennung, Biofilter oder eine Verfahrenskombination der vorgenannten Stu-

fen an. Zur Teilreinigung des Abluftstromes bietet sich auch eine vor den oben genannten Reinigungsverfahren geschaltete Behandlung mit Ozon an, sofern das Restozon aus der Abluft aus einer evtl. im Verfahrenskonzept vorzusehenden Ozonisierungsstufe zur Oxidation der organischen Bestandteile genutzt werden soll.

Der anfallende Überschußschlamm aus allen biologischen Stufen wird über bereits gemäß Stand der Technik bekannte Abscheidevorrichtungen dem Prozeßwasser entzogen und aufkonzentriert. Die Aufkonzentration kann wiederum über bekannte Vorrichtungen nach dem Prinzip der Schwerkraftabscheidung, flotativen Abscheidung, Zentrifugalabscheidung, Oberflächen- oder Volumenfiltration sowie der thermischen Trocknung erfolgen. Für die weitere Behandlung der Schlämme sind bereits Verfahren nach den a. R. d. T. vorhanden. Hier kämen Verfahren wie Kompostierung, Pyrolyse oder Verbrennung zum Einsatz. Des weiteren ist zu überlegen, inwieweit sich der Überschußschlamm als Bodenverbesserer in der Land- oder Forstwirtschaft einsetzen läßt, sofern von ihm keine Gefährdung oder Beeinträchtigung für Luft, Wasser oder Boden ausgeht. Auch nach dieser biologischen Behandlung sind evtl. noch Restverschmutzungen im Wasser in Form von gelöster denitrifizierter Zellulose zu erwarten, die nach Zwischenspeicherung durch eine Trennvorrichtung aufkonzentriert und entweder nach einer aeroben Vergärung in organische Säuren und Alkohole oder sogar nach einer Methanisierungsstufe in Biogas umgewandelt werden. Alle diese Produkte lassen sich in der Denitrifikationsstufe als Cosubstrat einsetzen, um überschüssige Nitrite und Nitrate ebenfalls zu veratmen. Das Biogas kann zusätzlich als Energielieferant dienen. Das Konzentrat kann je nach dem Verwendungszweck auch dem Überschußschlamm beigemengt werden.

Über die Verbrennung von Biogas in einer thermischen Inertgasanlage kann auch Inertgas produziert werden, das als Ergänzung zum Überschußstickstoff aus der anoxischen biologischen Stufe zum Leistungseintrag in den Reaktoren oder als warmes Abgas für eine direkte Beheizung der Verfahrensstufen eingesetzt werden. Die anaerobe Behandlung läßt sich unter Umständen auch ohne vorgeschaltete Aufkonzentrierung der Organika betreiben.

Die hinter der Trennvorrichtung weitgehend von Organika abgereicherte Lösung enthält evtl. noch persistente Organika, die in einer chemischen Oxidationsstufe unter Einsatz der Oxidationsmittel Ozon, NaOCl oder Cl_2 sowie H_2O_2 in Kombination mit UV-Licht zu leichter abbaubaren organischen und anorganischen Verbindungen umgewandelt werden. Die Verwendung von NaOCl oder Cl_2 für die Oxidation sollte aufgrund der zu befürchtenden

AOX-Problematik vermieden werden. Nach der oxidativen Behandlung mit Ozon oder H_2O_2 werden die Inhaltsstoffe, sofern sie nicht direkt durch die Oxidation mineralisiert wurden, in der nachgeschalteten biologischen Behandlungsstufe abgebaut. Der biologische Abbau erfolgt vorzugsweise in einem Reaktor mit trägerfixierten Bakterien. Die Trägerschicht setzt sich aus einer oberen A-Koksschicht, an der zum Schutz der Mikroorganismen die restlichen im Prozeßwasser gelösten Oxidationsmittel abreagieren, und einer als Siedlungsfläche für Mikroorganismen gedachten Kiesschicht zusammen. Als Sicherheitsstufe kann zur Abtrennung der nicht reagierten organischen Inhaltsstoffe dem Ablauf des Bioreaktors eine Adsorptions- oder Absorptionsstufe nachgeschaltet werden. Der Ablauf kann je nach Salzgehalt vollständig oder als Teilstrom über eine Rücklaufleitung in die Transportleitung zurück in den Zwischenspeicher vor der Hydrolysestufe geführt werden. Die bei der evtl. Regeneration der Harze anfallenden Konzentrate werden wiederum im chemischen Oxidationsreaktor behandelt. Ein Prozeßwasser, das am Ablauf der vorgenannten Verfahrensstufe einen zu hohen Salzgehalt aufweist, kann nach Behandlung durch eine Entsalzungsstrecke wieder für den Hydrolyseprozeß bzw. für die Verdünnung der aus der Hydrolyse anfallenden Lösungen verwendet werden.

Der als Abwasser aus der Anlage ausgeschleuste Teilstrom wird nach Zwischenspeicherung nach einer pH-Kontrolle und einer ggf. erforderlichen pH-Wertkorrektur in den Vorfluter eingeleitet.

Ausführungsbeispiele

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung werden anhand von in den Figuren dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Für gleiche Elemente werden dieselben Bezugszeichen verwendet. Es zeigen:

Fig. 1: ein Grundfließbild des erfindungsgemäßen Verfahrens zur chemisch-biologischen Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen

Fig. 2: ein Verfahrensließbild einer erfindungsgemäßen Anlage zur chemisch-biologischen Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen

In Fig. 1 wird der Aufbau und das Zusammenwirken der einzelnen Verfahrensstufen einer Anlage zur chemischbiologischen Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen allgemein beschrieben.

In Fig. 2 werden die wichtigsten einzelnen Verfahrensstufen anhand einer beispielhaften Anlage zur chemisch-biologischen Entsorgung von Explo-

sivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen genauer spezifiziert. In Fig. 1 wird beispielsweise von einer Behandlung aus der Delaborierung anfallender Treibmittel ausgegangen. Die Explosivstoffe können jedoch auch aus Altablagerungen stammen oder in einem Prozeßwasser einer Waschanlage für Böden, die mit Explosivstoffen kontaminiert sind, enthalten sein. Als Aggregat für die nachgeschaltete Vorzerkleinerungseinheit ließe sich beispielsweise gemäß Fig. 2 ein Kegelbrecher 31 einsetzen. Die hierbei anfallende wäßrige Suspension wird in diesem Fall durch Zugabe eines basischen Aufschlußmittels, z. B. NaOH 5.1, bei einer Temperatur um 100 °C und Umgebungsdruck behandelt. Es ist jedoch eine Hydrolyse in einem höheren Druck- und Temperaturbereich denkbar, wobei unter Einhaltung von hohen Konzentrationen der Einsatzstoffe ein autothermer Prozeß möglich und eine vollständigere Hydrolyse- und Zersetzungsreaktion zu erwarten ist. Bei einer vollständigen Reaktion läßt sich z. B. die nachgeschaltete Trenneinrichtung als reiner Feinfilter für die Abtrennung der Inertstoffe einsetzen, da die hochmolekularen organischen Verbindungen nicht mehr in ungelöster Form vorliegen und die Standzeit des Filters erhöht wird. Bei höheren Konzentrationen an Inertstoffen wäre auch der Einsatz von Schwerkraftabscheidern denkbar. In Fig. 1 wird bei der hinter der Filtrationsstufe vorgesehenen anoxischen biologischen Behandlung von einer starken Verdünnung der aufgeschlossenen Explosionsstofflösung durch die Zugabe von Cosubstrat ausgegangen. Die erreichte Verdünnung läge im Bereich zwischen 1 : 1 bis hin zu 1 : 400. Eine Nutzung des überschüssigen Stickstoffgases erfolgt nicht.

Das in Fig. 1 skizzierte bevorzugte Verfahren würde gemäß der in Fig. 2 dargestellten Anlage folgendermaßen ablaufen:

Das trocken oder feucht angelieferte Treibmittel wird manuell dem Kreislaufwasser beigemengt, das Treibmittel wird dann in einem Kegelbrecher 31 vorzerkleinert und über einen Transportkanal 1 entweder in einem doppelwandigen Vorratsbehälter 2 aus PE zwischengespeichert oder als Suspension direkt in die kontinuierlich betriebene Hydrolysestufe 3, bestehend aus zwei hintereinander geschalteten Rührreaktoren, geleitet. Die Treibmittel gehen nach Zugabe von NaOH aus der Dosierstation 5.1 bei einer Prozeßtemperatur von 100 °C größtenteils in Lösung oder erfahren eine direkte Zersetzung. Die hierbei freiwerdende Wärmeenergie kann unter der Zielsetzung eines autotherm und kontinuierlich geführten Hydrolyseprozesses für die Aufheizung der zugeführten Treibmittelsuspension verwendet werden. In der nachgeschalteten Zwischenspeicherung 4 läuft ein Nachreifungsprozeß ab. Das hierfür eingesetzte Trichterbecken ist wärmeisoliert. Es ermöglicht des weiteren eine sedimenta-

tive Abscheidung der Inertanteile von den organischen Feststoffen. Die Inertanteile werden in einem Rührreaktor 29 nach Frischwasserzugabe einem Waschprozeß unterworfen und nach einer Entwässerung in einer Kammerfilterpresse 21 im Container 30 gesammelt. Das Waschwasser gelangt als Filtratabwasser aus der Kammerfilterpresse zurück in den 1. Hydrolysereaktor 3.1. Das Prozeßwasser aus dem Zwischenspeicher 4 wird über eine Feinfiltration 6 (z. B. Kerzenfilter) bei einem Überdruck um 0,2 bis 4 bar von organischen Feststoffen befreit. Die organischen Feststoffe werden zum 1. Hydrolysereaktor 3.1 zurückgeführt und können nochmals einen Aufschluß unterzogen werden. Das Filtrat erfährt nach Zugabe von Nährsalzen, Spurenelementen als Substratunterstützung und H_3PO_4 zur Neutralisation durch die Dosierstationen 5.4, 5.5 und 5.3 nach einer weiteren Zugabe von Cosubstrat eine Verdünnung im Verhältnis 1 : 50 zur Ausgangskonzentration. Die verdünnte Lösung wird in einem anoxisch betriebenen Schlaufensuspensionsreaktor 8 denitrifiziert, das dabei anfallende Überschußgas wird in einem Eisenoxidfilter 7 aufbereitet. Die Abscheidung der Biomasse erfolgt mit Hilfe eines herkömmlichen Sedimentationsbeckens 9. Der anfallende Überschußschlamm wird in einem Eindicker 18 aus PE aufkonzentriert und nach Flockungsmittelzugabe aus der Dosierstation 19 in einem Rohrreaktor 20 einem Flockungsprozeß unterworfen. Der ausgeflockte Schlamm kann nach einer Entwässerung durch die Kammerfilterpresse 21 entweder zusammen mit den Inertanteilen oder allein in die 2. Mischerstufe 24 gefördert und dort mit fertigen Kompost geimpft werden. Anschließend erfolgt eine kontrollierte Vorrotte in belüfteten Sammelcontainern. Ein Teil des fertigen Kompostes wird in die 1. Mischerstufe 23 gefördert und nach Zugabe von Kalk, sofern erforderlich, aus dem Silo 22 wieder zum Anpflanzen eingesetzt. Das am Klarlauf des Sedimentationsbeckens 9 ablaufende Prozeßwasser wird in einem zweistufigen aeroben biologischen Verfahren 10 weiterbehandelt. Die aerobe biologische Behandlung setzt sich aus zwei in Reihe geschalteten Festbettumlaufreaktoren zusammen, die über die Umlaufwasserleitung mit Luft- oder Reinsauerstoff versorgt werden können. In der 1. aeroben bzw. 2. biologischen Stufe 10.1 erfolgt der Abbau der restlichen niedermolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen, die in der anoxischen biologischen Stufe aufgrund ihrer schweren Abbaubarkeit gar nicht oder nur zum Teil eliminiert bzw. nur in andere organische Verbindungen umgewandelt worden sind. In der 2. aeroben Stufe bzw. 3. biologischen Stufe 10.2 wird das Prozeßwasser weitgehend nitrifiziert und erfährt hierdurch einen leichten pH-Wertabfall. Der Ablauf aus der 3. biologischen Stufe wird in einem Zwischenspeicherbecken 10.3 bevorratet. Ein Teil des

bevorrateten Prozeßwassers dient zur Rückspülung der Festbettumlaufreaktoren 10.1 und 10.2. Das Rückspülwasser wird zusammen mit dem Überschlamm, wie bereits oben beschrieben, weiterbehandelt. Die gelösten hochmolekularen organischen Verbindungen, wie denitrierte Zellulose, wird über eine Ultrafiltration 11 als Konzentrat allein oder zusammen mit eingedicktem Überschußschlamm in einem anaerob betriebenen Up-Flow-Reaktor 28 zu niedermolekularen Kohlenwasserstoffen umgewandelt. Das aus der Ultrafiltration 11 anfallende Permeat enthält unter Umständen persistente niedermolekulare Organiken, die in einer chemisch oxidativen Behandlungsstufe 12 mineralisiert oder zumindest umgewandelt werden, dergestalt, daß sie sich weiter einer biologischen Behandlung unterziehen lassen. Die chemisch oxidative Behandlungsstufe 12 setzt sich aus einem Schlaufensuspensionsreaktor 12.1 (Ozonreaktor) und einem UV-Reaktor 12.5 zusammen. Die Versorgung mit den Oxidationsmitteln H_2O_2 und Ozon erfolgt mit Hilfe einer H_2O_2 -Dosierstation 12.6 und einem über einen Flüssigsauerstofftank 12.3 versorgten Ozongenerator 12.2. Die Elimination von überschüssigen Restozon aus dem Abgas wird durch einen Ozonvernichter 12.4 erreicht. Die nachträgliche biologische Behandlung erfolgt in einem unbelüfteten Festbettumlaufreaktor 13. Der nach der Ozonbehandlung im Ablauf des Oxidationsreaktors gelöste Sauerstoff reicht für die Sauerstoffversorgung der Mikroorganismen aus. Die weiterhin persistenten Organiken durchlaufen den Festbettumlaufreaktor 13 unbeschadet und werden in der nachgeschalteten Adsorberkolonne 14 vom Prozeßwasser abgeschieden. Die Adsorberkolonne 14 wird gemäß der Darstellung in Fig. 2 nicht regeneriert. Das am Ablauf der Adsorberkolonne 14 austretende Prozeßwasser wird im Prozeßwasserspeicherbecken bevorratet und kann als Kreislaufwasser für den Hydrolyseprozeß bzw. als Verdünnungswasser vor der anoxischen biologischen Stufe dienen. Das überschüssige Wasser wird als Abwasser nach einer pH-Kontrolle 17 in den Vorfluter geleitet. Der pH-Wert des Abwassers kann über eine Dosierstation zur pH-Kontrolle 16 entsprechend korrigiert werden.

Alternativ zur Prozeßwasserbehandlung gemäß der Verfahrenskonzeption 12, 13 und 14 bietet sich bei geringerer Verschmutzung des Permeats eine Behandlung in einer Pflanzenklärstufe 26 mit anschließender Bevorratung in einem gesonderten Prozeßwasserspeicherbecken 27 an.

Bezugszeichenaufstellung

1	Transportkanal
2	Zwischenspeicher
3	Hydrolysestufen

3.1	1. Hydrolysestufe	
3.2	2. Hydrolysestufe	
4	Zwischenspeicher	
5	Chemikalien-Dosierstation	
5.1	NaOH	5
5.2	Zellulase	
5.3	H ₃ PO ₄	
5.4	Nährsalz	
5.5	Spurenelemente	
6	Druckfilter	10
7	Eisenoxidfilter	
8	1. biologische Stufe	
9	Sedimentationsbecken	
10	Aerobe biologische Behandlungsstufe	
10.1	2. biologische Stufe	15
10.2	3. biologische Stufe	
10.3	Zwischenspeicherbecken	
11	Ultrafiltration	
12	Chemisch oxidative Behandlungsstufe	
12.1	Ozonreaktor	20
12.2	Ozongenerator	
12.3	O ₂ -Tank	
12.4	Ozonvernichter	
12.5	UV	
12.6	H ₂ O ₂	25
13	Festbettumlaufreaktor	
14	Adsorberkolonne	
15	Prozeßwasserspeicherbecken	
16	Dosierstation	
16.1	HCl	30
16.2	NaOH	
17	pH-Kontrolle	
18	Eindicker	
19	Polyelektrolyt	
20	Rohrflocker	35
21	Filterpresse	
22	Kalksilo	
23	1. Mischer	
24	2. Mischer	
25	Rottecontainer	40
26	Pflanzenklärstufe	
27	Prozeßwasserspeicherbecken	
28	anaerobe Vergärungsstufe	
29	Inertstoff-Waschvorrichtung	
30	Container	45
31	Vorzerkleinerung	

Patentansprüche

- Verfahren zur kombinierten chemisch-biologischen Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen, gekennzeichnet durch die Schritte:
 - Lagerung der Explosivstoffe aus der Delaboration oder Überschußproduktion oder der bei einer Sanierung von Rüstungsaltslasten anfallenden explosivstoffhaltigen Reststoffe in einem Speicherbehälter (2) als ein

in wäßriger Suspension vorliegendes Explosivstoffgemisch,

b) Hydrolyse der in der Suspension vorliegenden Inhaltsstoffe nach Zugabe von Säure, Lauge oder Enzymen, Zerlegung der hochmolekularen organischen Stoffe in niedermolekulare organische und anorganische Bestandteile, die in der Prozeßlösung leichter löslich sind und somit in der nachgeschalteten biologischen Stufe effektiver behandelt werden können, wobei die Betriebstemperaturen je nach Betriebsstoff zwischen 30 ° und 374 °C bei einem Druckniveau zwischen 0,2 und 221 bar liegen, Abtrennung kolloidal vorliegender hochmolekularer Hydrolyserestprodukte mit einer entsprechenden Trennvorrichtung, wobei anfallende Konzentrate der Hydrolysestufe (3) wieder zugeführt und Inertstoffe aus dem Prozeß ausgeschleust werden,

c) die während der Hydrolyse unter Umständen auftretenden Abgase absorptiv, adsorptiv oder chemisorptiv gereinigt werden und die dabei anfallenden Schadstoffkonzentrate in die biologische Behandlungsstufe geleitet werden,

d) die durch die Hydrolyse entstandenen organischen Verbindungen sowie die infolge der Freisetzung von funktionellen Gruppen in Lösung gegangenen anorganischen Bestandteile wie Nitrit oder Nitrat, nach einer entsprechend vorgegebenen Verdünnung, in einem anoxisch geführten biologischen Abbauprozess als Substrat und/oder als Sauerstoffquelle für die Mikroorganismen dienen, die Sauerstoffdonatoren Nitrit und Nitrat durch eine enzymatische Reduktion überwiegend in reinen Stickstoff (Denitrifikation) und nur zu einem geringen Anteil in Ammonium oder Ammoniak (Ammonifikation) umgewandelt werden, der hierdurch freigesetzte Sauerstoff den Mikroorganismen zur Oxidation der organischen Inhaltsstoffe in der Prozeßlösung dient, wobei das in diesem biologischen Abbauprozess entstehende Abgas nahezu frei von toxischen Substanzen (Stickoxide) ist und sich weitgehend aus den Inertgasen N₂ und CO₂ zusammensetzt,

e) der Nitrit- und/oder Nitratüberschuß in der Prozeßlösung nach Zugabe von weiteren Trägern von organischen Verbindungen (Cosubstrat) wie

- kommunales Abwasser,
- Naßmüll,
- Überschußschlamm einer kommunalen Kläranlage,
- Abwässer oder Abfälle aus der Le-

- Lebensmittelindustrie oder
- organisch belastetes Grundwasser
mikrobiell umgesetzt wird,
- f) die schwer abbaubaren organischen Inhaltsstoffe, die in der anoxischen biologischen Stufe nicht mikrobiell umgesetzt werden konnten, in einer aeroben biologischen Stufe mineralisiert werden, in der gleichzeitig eine vollständige Nitrifikation erfolgt, und das Prozeßwasser am Ablauf des aerob betriebenen Bioreaktors nahezu kein Nitrit und Ammoniak aufweist,
- g) in der nachgeschalteten Vorrichtung die Abtrennung kolloidal vorliegender Biomasse und hochmolekularer Hydrolyserestprodukte sowie deren Rückführung in die vorgenannte Hydrolysestufe oder Behandlung in einer weiteren biologischen anaeroben Vergärungsstufe erfolgt,
- h) fotochemische oder rein chemische Behandlung des Ablaufs aus der aeroben biologischen Stufe sowie weitere biologische Nachbehandlung, Abtrennung der persistenten Organika durch eine nachgeschaltete Adsorptions- oder Absorptionsstrecke, Schlammmentwässerung des Überschußschlammes aus allen oben genannten biologischen Stufen, Filtratabwasserrückführung zur Entsorgungsanlage und biologische Stabilisierung des teilentwässerten Schlammes oder direkte thermische Weiterbehandlung in einer Pyrolyse oder Verbrennung und
- i) Wiederverwendung des Prozeßwassers für die Verdünnung der anfallenden konzentrierten Lösungen aus der Hydrolysestufe.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Hydrolyse frei werdende Wärmeenergie innerhalb der Anlage für die Beheizung anderer Verfahrensstufen genutzt wird.
 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine nach dem Salzgehalt gesteuerte Prozeßwasserkreislauf-führung zur Zwischenspeicherung des Prozeßwassers vorgesehen wird.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anfallenden Konzentrate und Regenerate aus den zur Aufbereitung der Prozeßlösung eingesetzten physikalischen Trennverfahren zwischengelagert und in den biologischen oder chemischen Behandlungsstufen nochmals behandelt werden.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in Kombination oder parallel zu einer kommunalen Kläranlage, einer Industriekläranlage oder einer Müllvergärungsanlage betrieben wird.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß aus einem Einsatzstoff mit hohem Stickstoffmassenanteil ein weitgehend von Stickstoffen befreites organisches Restprodukt hergestellt wird.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Cosubstrat Zucker, Melasse, oder andere Rückstände aus der Lebensmittelindustrie, Naßmüll, kommunales oder organisch verschmutztes Industrieabwasser, mit organischen Verbindungen kontaminiertes Grundwasser und Filtratabwasser aus den kommunalen Kläranlagen eingesetzt werden.
 8. Anlage zur Durchführung des Verfahrens zur kombinierten chemisch-biologischen Entsorgung von Explosivstoffen und explosivstoffhaltigen Reststoffen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, mit einem Oxidationsreaktor mit nachgeschaltetem Bioreaktor und/oder nachgeschalteter Absorberharzkolonne zur weitgehenden Abreinigung chemisch und biologisch vorbehandelter Schießpulverlösungen, mit mehreren Bioreaktoren zur kombinierten anoxischen, aeroben und/oder anaeroben Behandlung der chemisch hydrolysierten Explosivstoffsuspensionen, mit mehreren parallel und in Reihe schaltbaren Autoklaven als ein- oder mehrstufiges Hydrolyseverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß eingangsseitig der Explosivstoff und der explosivstoffhaltige Reststoff vorzerkleinert als wäßrige Suspension über eine Transportvorrichtung oder -Leitung (1) nach Zwischenlagerung der Hydrolysestufe (3) zugeführt wird, daß als 1. Hydrolysestufe (3.1) ein Reaktor für einen Betriebsdruck wahlweise von 0,2 bis 221 bar und bei Temperaturen zwischen 30 ° bis 374 ° C eingesetzt wird, der nicht hydrolysierte Rückstand über eine Feststofftrennvorrichtung (6) von der wäßrigen Lösung separiert und der Hydrolysestufe wieder zugeführt wird, filtratseitig zur Nitrit- und Nitratelimination ein ein- oder mehrstufiges anoxisches biologisches Verfahren (8) eingesetzt wird, wobei infolge der Denitrifikation eine weitgehende Veratmung der gelösten organischen niedermolekularen Hydrolyseprodukte erfolgt, daß für die einzelnen anoxisch, aerob und anaerob betriebenen Bioreaktoren eine Heizvorrichtung vorgesehen ist, mit der die Betriebstemperaturbereiche zwischen 15 ° bis 65 ° C gefahren werden, hinter der anoxischen

- biologischen Stufe für die Rückhaltung der denitrifizierten Bakterien im Reaktor eine Vorrichtung zur Biomassenseparation (9) vorgesehen ist, daß im Anschluß der klarwasserführende Anteil zur weitgehenden Mineralisation der schwer abbaubaren organischen Inhaltsstoffe einer weiteren aeroben und/oder anaeroben Behandlung in einem Bioreaktor (10) oder mehreren hintereinandergeschalteten Bioreaktoren unterzogen wird, daß im Ablauf der vorgenannten biologischen Stufe im Fall hoher Restkonzentrationen an persistenten oder an nur in den vorgeschalteten Reaktorstufen nicht behandelbaren organischen Substanzen über eine Trennvorrichtung (11) der organische Anteil mit mittlerem und hohem Molekulargewicht nahezu vollständig aus der Prozeßlösung entfernt und als Konzentrat entweder in die Hydrolysestufe (3) zurückführt oder nach einer biologischen Vergärung (28) zu niedermolekularen Verbindungen als Cosubstrat in die anoxische biologische Stufe (8) zurückgeführt wird und der von Organika abgereicherte Teil nach weiterer Behandlung zur Ausschleusung als Abwasser aus dem Prozeß vorgesehen ist.
9. Anlage nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eingangsseitig zum Hydrolysereaktor zur Ergänzung der Suspension eine oder mehrere Dosiervorrichtungen (5) für Laugen, Säuren und Enzyme einschließlich der entsprechenden Bevorratung vorgesehen sind.
10. Anlage nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Steuerung des für den Hydrolyseprozeß optimalen Stoffaustausches leistungseintragsreguliert über eine entsprechende mechanische Mischvorrichtung sowie die Massenstromregulierung des Einsatzstoffes durch Temperaturmessung erfolgt.
11. Anlage nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß jeder einzelne Hydrolysereaktor zur Prozeßoptimierung in einem anderen Druck-, Temperatur- und pH-Wertbereich fahrbar ist und eine entsprechende Wärmezufuhr oder -abfuhr durch Wärmetauscher oder eine Heizvorrichtung erfolgt und die Abwärme für das Inertstoffwaschwasser nutzbar ist.
12. Anlage nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine Feststofftrennvorrichtung (6) für die nicht hydrolysierbaren Anteile (Hydrolyserückstand) in der letzten Hydrolysestufe (3), auf der der Hydrolyserückstand ausgeschleust wird, vorgesehen ist.
13. Anlage nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß für den Hydrolyserückstand eine gesonderte Waschvorrichtung (29) mit Ableitung der Waschwässer in die anoxische oder aerobe biologische Stufe oder in die Hydrolysestufe (3) vorgesehen ist.
14. Anlage nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Hydrolysestufe (3) und der anoxischen biologischen Stufe (8) ein Vorratsbehälter (4) zur Zwischenspeicherung der aufgeschlossenen Explosivstoffe und/oder explosivstoffhaltigen Reststoffe vorgesehen ist.
15. Anlage nach einem der Ansprüche 8 oder 13 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Denitrifikationsreaktor (8) zur Gewährleistung einer nahezu vollständigen Nitrit- und Nitratelimination eine Dosiervorrichtung für unterstützendes Cosubstrat vorgesehen ist.
16. Anlage nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß für mindestens eines der Cosubstrate eine entsprechende Dosiervorrichtung vorgesehen ist.
17. Anlage nach einem der Ansprüche 8 oder 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Leistungseintrag für die Durchmischung in dem Reaktor der anoxischen Stufe (8) über Flüssigkeitsumlauf oder Einblasen des Überschußstickstoffes aus der Denitrifikation erfolgt und für das überschüssige Stickstoffgas eine Zwischenspeicherung in einem gesonderten Behälter vorgesehen ist.
18. Anlage nach einem der Ansprüche 8 oder 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß in dem aeroben Bioreaktor (10) neben einer Mineralisierung der restlichen organischen Inhaltsstoffe eine weitgehende Nitrifikation erfolgt und ein nitratreicher Ablaufteilstrom durch Kreislaufführung der vorgeschalteten anoxisch betriebenen Stufe als gasfreie Sauerstoffversorgung vorgesehen ist.
19. Anlage nach einem der Ansprüche 8 oder 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß für alle Bioreaktoren jeweils Dosiervorrichtungen für Spurenelemente und Nährsalze und mechanische Vorrichtungen zur Schaumbekämpfung vorgesehen sind.
20. Anlage nach einem der Ansprüche 8 oder 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß zur weiteren Behandlung des anfallenden Abwassers ein chemischer Oxidationsreaktor (12), der ei-

ner Umwandlung oder Mineralisation niedermolekularer persistenter Organika und Anorganika dient, vorgesehen ist.

21. Anlage nach einem der Ansprüche 8 oder 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß für die entstehenden Restprodukte im Abwasser eine biologische Nachbehandlung in einem Biofestbettumlaufreaktor (13) erfolgt und als Sicherheitsstufe eine Adsorptions- oder Absorptionsstrecke (14) vorgesehen ist. 5 10
22. Anlage nach einem der Ansprüche 8 oder 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß für Abwasser mit hohem Salzgehalt eine Umkehrosmosestufe, bei der das Konzentratvolumen über eine nachgeschaltete ein- oder mehrstufige Verdampferanlage auf das Feststoffvolumen reduziert und das Permeat sowie das Brüdenkondensat als Prozeßwasser der Hydrolysestufe (3) zurückgeführt wird, vorgesehen ist. 15 20
23. Anlage nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß neben der Abwasserreinigungsvorrichtung ein Pflanzenklärfverfahren (26) als Restreinigungsstufe vorgesehen ist. 25
24. Anlage nach einem der Ansprüche 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß zur Zwischenspeicherung der in der Adsorptions- oder Absorptionsstufe (14) anfallenden Regenerate ein Regeneratbehälter, in den die Regenerate über eine Rücklaufleitung eingeleitet werden und durchflußkontrolliert über den Hauptvolumenstrom der chemischen Oxidationsstufe (12) zugeführt werden, vorgesehen ist. 30 35
25. Anlage nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Leistungseintrag im chemischen Oxidationsreaktor (12) mit Hilfe der durch die Kreislaufpumpe erfolgten Umwälzung erreicht wird wobei in der Umlaufleitung eine Dosierung des Oxidationsmittels (Ozon, H_2O_2) oder die Umwälzung direkt durch Eintrag ozonhaltiger Luft oder ozonhaltigen Sauerstoffgases erfolgt. 40 45
26. Anlage nach einem der Ansprüche 8 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Ablauf des aeroben Bioreaktors und einer nachgeschalteten chemischen Oxidationsstufe (12) zur Rückhaltung der kolloidal gelösten Wasserinhaltsstoffe eine Filtrationsvorrichtung (11), deren filtratseitiger Ablauf zur feststofffreien Behandlung im Oxidationsreaktor (12) zugeführt wird, vorgesehen ist. 50 55
27. Anlage nach einem der Ansprüche 8 bis 20 und 25, dadurch gekennzeichnet, daß zur direkten Rückführung des konzentratseitigen Ablaufes aus der Filtrationseinrichtung (11) in die Hydrolysestufe (3) eine Rücklaufleitung vorgesehen ist.
28. Anlage nach einem der Ansprüche 8 bis 10 oder 25 bis 26 dadurch gekennzeichnet, daß die hochmolekularen organischen Anteile im konzentratseitigen Ablauf der Filtrationseinrichtung (11) durch einen anaeroben Bioreaktor (28) im mesophilen oder thermophilen Temperaturbereich weiterbehandelt werden, wobei die entstehenden niedermolekularen organischen Bestandteile in Form von Biogas zur Energienutzung oder als Cosubstrat zur Versorgung des anoxisch betriebenen Bioreaktors einsetzbar sind.
29. Anlage nach einem der Ansprüche 8 bis 28, gekennzeichnet durch
 - a) eine Vorzerkleinerungsvorrichtung (31) zur Behandlung der grobteiligen Explosivstoffe und explosivstoffhaltigen Reststoffe zur Vergrößerung der reaktiven Oberfläche,
 - b) einen oder mehrere nachgeschaltete Autoklaven, in denen im Temperaturbereich zwischen 30 ° bis 374 °C und einem Druckbereich zwischen 0,2 bis 221 bar nach Zugabe von Lauge oder Säure ein Aufschluß (Hydrolyse) und zum Teil eine Umwandlung der Explosivstoffe und explosivstoffhaltigen Reststoffe in andere niedermolekulare organische und anorganische Bestandteile erreicht wird,
 - c) eine nachgeschaltete Feststofftrennvorrichtung (6) zur Rückführung der nicht hydrolysierten Bestandteile in die Hydrolysestufe (3),
 - d) eine nachgeschaltete Einheit zur biologischen Behandlung, bestehend aus im mesophilen Temperaturbereich anoxisch betriebenen Bioreaktoren (8), einer Vorrichtung zur Biomassenseparation (9) und im mesophilen Temperaturbereich aerob oder anaerob betriebenen Bioreaktoren (10),
 - e) eine nachgeschaltete Trennvorrichtung für die nicht biologisch abgebauten hochmolekularen organischen Anteile aus dem Prozeßwasser,
 - f) einen filtratseitig nachgeschalteten Oxidationsreaktor (12) für die chemisch oxidative Behandlung der niedermolekularen persistenten Organika,
 - g) einen dem Oxidationsreaktor (12) nachgeschalteten Bioreaktor (13) zur mikrobiellen Nachbehandlung des chemisch vorbehandelten Filtrats,

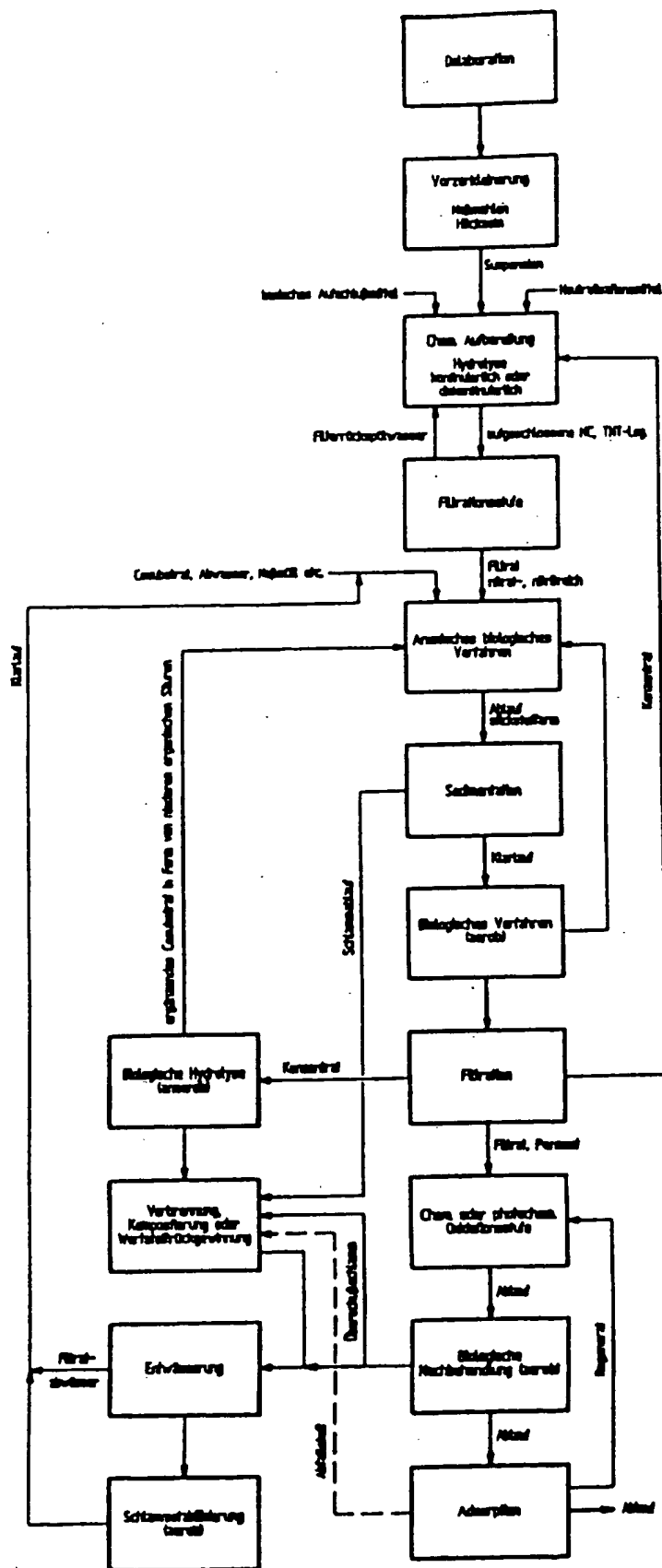


Fig. 1

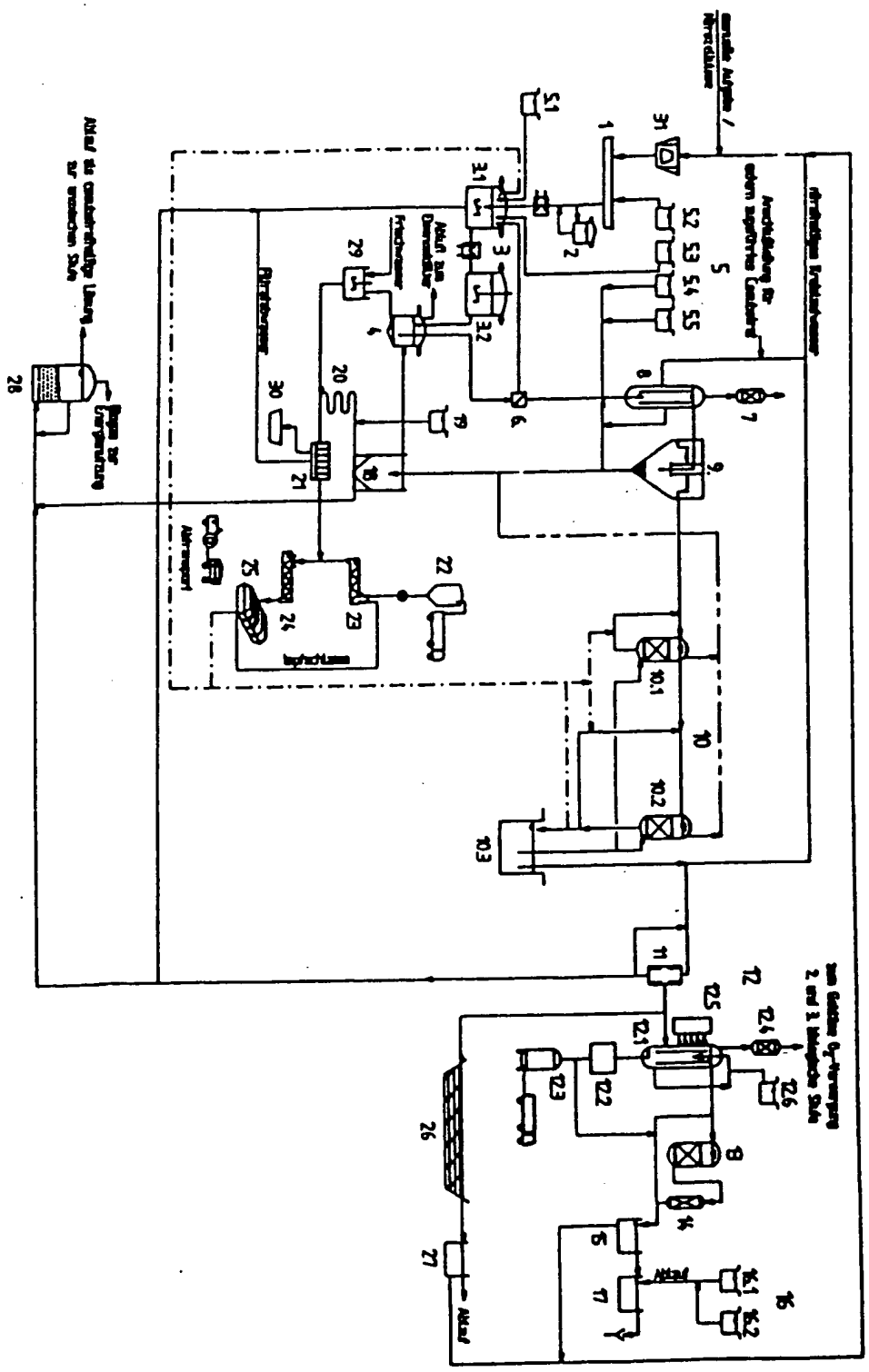


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 25 0106

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	EP-A-0 338 478 (DYNAMIT NOBEL) ---	
A	US-A-4 018 676 (J.C. HOFFSOMMER) ---	
A	DE-A-3 711 598 (IBL) ---	
A	FR-A-2 644 782 (J.P. FLAMBEAU) ---	
A	2414 NAVY TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN. CAT. NO. 1251, NAVY CASE NO. 68, 162 Bd. 11, September 1985, ARLINGTON, VIRGINIA USA Seiten 57 - 59; 'decontamination composition for nitrate esters' -----	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28 JULI 1992
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		Prüfer DALKAFOUKI A.
X : von besonderer Bedeutung als als betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1500 (12.12.1990)

★ BCBE- P35 92-260326/32 ★ DE 4115435-C
Combined chemical and biological disposal of explosives - comprises dispersing in water, hydrolysing, scrubbing harmful gases evolved, reducing nitrate and nitrite content with anaerobic bacterial fermentation etc.

BC BERLIN CONSULT GMBH 91.05.08 91DE-4115435
D16 K03 Q79 (D15) (92.08.06) F42D 5/04, A62D 3/00, C02F 3/00, 3/30, C05F 7/00

Disposal of explosives comprises combined chemical and biological treatment by dispersion of the explosive materials in water; hydrolysis with acid, alkali or enzymes at temps. 30-374 C/O.2-221 bar; hazardous gases evolved are scrubbed or absorbed from the effluent gases and colloidal prods. are sepd.; the residues are degraded and nitrates and nitrites are reduced biologically by anaerobic bacterial fermentation, and further degradation is accomplished with aerobic bacterial fermentation, opt. after mixing with other waste prods. and/or under photochemical conditions; and the liquors are then treated with adsorbents, filtration and other sepn. techniques, opt. followed by combustion or pyrolysis.

USE - The process is a safe way of disposing explosive materials or residues without environmental pollution. (15pp Dwg.No.0/2)
N92-199054

- (19) European Patent Office
- (11) Publication number: 0 512 660 A1
- (12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**
- (21) Application number: 92250106.9
- (22) Application date: 05.05.92
- (51) Int. Cl.⁵: A62D 3/00
- (30) Priority: 05.08.91 DE 4115435
- (43) Date of publication of the application:
11.11.92; Patent Bulletin 92/46
- (84) Designated treaty nations:
AUSTRIA, BELGIUM, SWITZERLAND, GERMANY, DENMARK, SPAIN, FRANCE, UNITED KINGDOM, GREECE, ITALY, LIECHTENSTEIN, LUXEMBOURG, MONACO, THE NETHERLANDS, PORTUGAL, SWEDEN
- (71) Applicant: BC BERLIN-CONSULT GmbH
**Ernst-Reuter-Platz 10
W-1000 Berlin 10 (Germany)**
- (72) Inventor: Klaus-Jürgen Watermann
**Friedrich-Franz-Strasse 38
W-1000 Berlin 42 (Germany)**

Inventor: Gunter Strüven
**Hausotterstrasse 95
W-1000 51 (Germany)**

Inventor: André Dahn
**Jungfernheideweg 33
W-1000 Berlin 13 (Germany)**
- (74) Agent: Wolfgang Wablat
**W. Wablat, Patent Attorney (Dr.-Ing. Dr. jur. Dipl.-Chem.)
Potsdamer Chaussee 47
W-1000 Berlin 38 (Germany)**
- (54) **Process and plant for the combined chemical/biological disposal of explosive substances and residual materials which contain explosive substances**
- (57) The present invention relates to a process and a plant for the combined chemical/biological disposal of explosive substances and residual materials which contain explosive substances. As a result of the invention, a process and a plant are made available for the first time which, in contrast to current disposal processes, largely eliminate the release of substances that endanger the air, soil or water and can be operated in a manner, which is favorable in terms of costs, with a low investment expense.

The residual materials, which are generated in the process or plant according to the invention, can be used as agents which improve soil or as fuel.

EP 0 512 660 A1

The present invention relates to a process and a plant for the combined chemical/biological disposal of explosive substances and residual materials which contain explosive substances.

Gunpowder and explosives primarily comprise organic nitro-compounds, whereby the nitro-aromatic compounds and their derivatives from chemical or biological decomposition reactions are to be regarded as problematic substances because of their carcinogenic action.

The technical safety requirements for the disposal of these substances are very stringent.

Accordingly, a process is necessary which

ensures operation which is free from malfunctioning and is without risk;

ensures the extensive degradation of the abovementioned problematic substances; and

excels by virtue of the low emission of injurious substances.

Processes of the

thermal,

wet-chemical, and

biochemical

type are available for the disposal of gunpowder and explosives.

Stringent requirements are set for the necessary purification of the flue gases in the case of conventional thermal disposal processes. Gunpowder and explosives contain large proportions of nitrogen and oxygen. During combustion—this also applies to prior gasification under high pressure with subsequent combustion—and, to a lesser extent, in the case of pyrolytic decomposition with subsequent combustion, these [explosive materials] lead to a high concentration of nitrogen oxide in the flue gases. The use of a de-nox stage is required for this reason. However, since the combustion plant has to be regarded as being sealed off as a result of the required filtration plant, the operational safety of the entire plant, especially the RGA [flue gas analysis system], is not assured in the event of emissions under pressure which occur during the pure combustion of the explosive. Consequently, thermal disposal is available only either in the case of mixing with other fuels or in the case of a combustion system with a slight positive pressure. Thus thermal processes represent a high cost in terms of apparatus with correspondingly high investment expense. Utilization of the waste heat from the

combustion process is an advantage.

Wet-chemical disposal processes represent an additional safety measure because of their aqueous working medium but they are associated with high operating costs for the chemicals. Utilization of the energy, which is contained in the gunpowder, takes place with lower level of efficiency than in the case of thermal processes. Moreover, waste water with a high nitrate concentration is generated in the case of wet-chemical processes and this contributes to eutrophication of lakes and rivers when discharged therein together with phosphates.

Within the framework of current development work, solutions within the context of worldwide disarmament procedures are required in the Federal Republic of Germany in connection with dismantling the ammunition, which is being generated from the disbanding of the NVA [former East German National Army], and the over-aged ammunition supplies of the Federal German Armed Forces and the Allies along with the environmentally compatible disposal of the waste materials that are being generated by dismantling. Large quantities of propellants and other explosive substances are generated during the dismantling of ammunition. The "disposal method", which has become conventional during the course of the last few decades for the excess materials from the armaments industry which are generated during production or from over-aged stockpiles, and which entails either dumping these on hillsides (e.g. "Trihalden" in Stadtallendorf, Elsnig b. Torgau and Klausthal-Zellerfeld) and covering them over with earth or burning them openly in the form of a heap in a collection basin, is no longer supposed to be used in the future since the release of nitrogen oxides and cyanides in the exhaust air and the contamination of the soil and ground water with carcinogenic and mutagenic substances, such as TNT, DNT, diphenylamines, hexa, nitrosodiphenylamines, aminobenzenes, etc., cannot be avoided and the subsequent costs for cleaning up the contaminated areas at a later date are too high. Experiments on the environmentally benign disposal of explosive substances and residual materials which contain explosive substances, have usually been carried out only on a laboratory scale and have reached the pilot-plant stage or full industrial scale only in a few cases.

Some thermal processes in which the explosive substances are disposed of by mixing them with the fuel, e.g. in the fluidized bed combustion system of a power plant in Dresden, are capable of being approved only to a limited extent according to Federal German Environmental Law. An exception to date is the thermal plant for weapons disposal, which is

operated on Federal German Armed Forces' sites in Munster, for which an approval procedure was not carried out according to 17. BImSchG [the abbreviated name of the applicable German law]. In addition to weapons, some of the explosive substances are also to be disposed of in this plant.

However, a corresponding approval procedure is required for expanding the plant.

The objective of the invention comprises making available, for the first time, a process and a plant for the combined chemical/biological disposal of explosive substances or residual materials that contain explosive substances, which, in contrast to current disposal processes, largely eliminate the release of substances which endanger the air, soil or water and which can be operated in a manner which is favorable in terms of costs with a low investment expense.

The task which forms the basis of the invention is to create a chemical/biological process and a plant for the removal and disposal of explosive substances and residual materials which contain explosive substances, whereby the direct endangerment of the population by an explosion of the abovementioned substances or the release of the toxic substances contained therein, into the environment as a consequence of improper storage, handling or disposal cannot be avoided in the case of a plant which processes these substances and which is not capable of being approved according to currently applicable environmental law.

The subject of the invention is a process for the combined chemical/biological disposal of explosive substances and residual materials which contain explosive substances, which excels by virtue of the following steps in the process:

- a) storage, in a storage container, as a mixture of the explosive substances present in the form of an aqueous suspension, from the dismantling of [ammunition] or excess production or residual materials which contain explosive substances and which are possibly generated when cleaning up obsolete armament dumps;
- b) hydrolysis of the ingredients present in the suspension, after adding acid, alkali or enzymes and decomposing the high molecular organic substances into low molecular organic and inorganic components which are more readily soluble in the process solution and which can thus be treated more effectively in the subsequent biological stage, whereby, depending on the feedstock material and the operational agents, the operating range is between 30°C and 0.2 bar (optimum enzyme activity in this temperature range for

decomposing nitrocellulose by means of cellulose up to the critical point of the process water at 374°C and 221 bar; separation of colloiddally present high molecular residual hydrolysis products with an appropriate separating device, whereby concentrates that are generated in this way are fed back again into the hydrolysis stage and inert substances are discharged from the process;

- c) the exhaust gases, which arise during hydrolysis under certain circumstances, are purified by means of absorption, adsorption or chemisorption and the concentrates, which comprise injurious substances and which are generated in this way, are led off to the biological treatment stage;
- d) after appropriately prescribed dilution, the organic compounds which are produced during hydrolysis and the inorganic components, such as nitrite or nitrate, which have passed into solution as a consequence of the release of functional groups, serve as the substrate and/or as a source of oxygen for the microorganisms in a biological degradation process which is run anoxically; the oxygen donors, i.e. nitrite and nitrate, are primarily transformed into pure nitrogen (denitrification) by enzymatic reduction and they are converted into ammonium [compounds] or ammonia (ammonification) only to a minor extent; the oxygen that is liberated as a result of this assists the microorganisms in oxidizing the organic ingredients in the process solution; the exhaust gas, which is produced in this biological degradation process, is virtually free from toxic substances (nitrogen oxides) and is composed largely of the inert gases N₂ and CO₂;
- e) the excess of nitrite or nitrate in the process solution can, in turn, be reacted microbially after adding further carriers of organic compounds (co-substrates) such as
 - municipal waste water;
 - wet trash;
 - excess sludge from a municipal sewage treatment plant;
 - waste water or waste materials from the foodstuffs industry; or
 - organically contaminated ground water;
- f) the organic ingredients, which are degradable only with difficulty and which could not be reacted microbially in the anoxic biological stage, are mineralized in an aerobic biological stage in which complete nitrification takes place simultaneously and the process water has

virtually no nitrite and ammonia at the discharge point of the aerobically operated bioreactor;

- g) the separation of the colloiddally present biomass from the high molecular residual hydrolysis products and their recycling into the abovementioned hydrolysis stage or treatment in an additional biological anaerobic fermentation stage takes place in the subsequent device;
- h) photochemical or purely chemical treatment of the discharge from the aerobic biological stage as well as additional biological after-treatment and separation of the persistent organic compounds by means of a subsequent adsorption or absorption zone and a unit for removing water from the excess sludge from all of the abovementioned biological stages; waste water filtrate recycling to the disposal plant and biological stabilization of the sludge which has had part of its water removed (if required) or direct additional thermal treatment in a pyrolysis unit or a combustion unit;
- i) extensive reuse of the process water for diluting the concentrated solutions which are generated from the hydrolysis stage.

Especially preferred forms of embodiment of the process according to the invention are characterized by the following features:

the thermal energy, which is released during hydrolysis, is utilized within the plant for heating other stages in the process;

a process water circulation system, which is controlled by the salt concentration, is provided for the intermediate storage of the process water;

the concentrates and regenerated materials which are generated from the physical separation processes used for processing the process solution, are stored on an intermediate basis and treated one more time in the biological or chemical treatment stages;

the process is operated in combination or in parallel with a municipal sewage treatment plant or an industrial sewage treatment plant or a garbage fermentation plant;

a residual organic product, which is largely free from nitrogen materials, is generated from a feedstock substance with a high proportion by mass of nitrogen;

use is made, as the co-substrate, of sugar, molasses, other residual materials from the

foodstuffs industry, wet garbage, municipal or organically contaminated industrial waste water, ground water that has been contaminated with organic compounds, and waste filtrate water from municipal sewage treatment plants.

A further object of the invention is a plant for the implementation of the process for the combined chemical/biological disposal of explosive substances and residual materials which contain explosive substances; [the plant is equipped] with an oxidation reactor with a subsequent bioreactor and/or a subsequent absorber resin column for extensively cleaning up gunpowder solutions which have been pre-treated chemically and biologically; [the plant is equipped] with several bioreactors for the combined anoxic, aerobic and/or anaerobic treatment of chemically hydrolyzed suspensions of explosive substances; [the plant is equipped] with several autoclaves which are capable of being connected in parallel or in series in the form of a single stage or multiple stage hydrolysis process, whereby the plant excels by virtue of the following features: on the inlet side, the explosive substance and the residual material, which contains an explosive substance, is reduced in particle size in a preliminary manner and is conveyed in the form of an aqueous suspension via a transportation device or transportation line to the hydrolysis stage after intermediate storage; use is made, as the first hydrolysis stage, of a reactor for high pressure operation at optionally 0.2 to 221 bar and at temperatures between 50° and 374°C; the non-hydrolyzed residual material is separated from the aqueous solution via a device for separating solids and is recycled to the hydrolysis stage; on the side of the filtrate, a single stage or multi-stage anoxic biological process is used for the elimination of nitrite and nitrate in which extensive catabolism of the dissolved organic low molecular hydrolysis products takes place as a consequence of denitrification; a heating device is provided for the individual anoxically, aerobically and anaerobically operated bioreactors by means of which the operating temperature ranges can be maintained between 15° and 65°C; a device for biomass separation is provided in the reactor, behind the anoxic biological stage, for retaining the denitrifying bacteria; the fraction which carries the clear water is then subjected to further aerobic and/or anaerobic treatment in a bioreactor or several sequentially connected bioreactors in order to mineralize extensively the organic ingredients which are difficult to degrade; at the end of the abovementioned biological stage—in the case of high residual concentrations of persistent organic substances or of organic substances which are non-treatable only in the previous reactor stages via a separating device—the organic fraction

with moderate and high molecular weight is virtually completely removed from the process solution and is recycled, in the form of a concentrate, into the hydrolysis stage or—after biological fermentation to give low molecular compounds—it is fed, in the form of a co-substrate, into the anoxic biological stage and—following further treatment—the fraction, which has been freed from organic compounds, is discharged from the process in the form of waste water.

Especially preferred forms of embodiment of the plant according to the invention are characterized by the following features:

one or more injection devices for alkalis, acids and enzymes, including the corresponding stock supplies, are provided on the inlet side of the hydrolysis reactor in order to make additions to the suspension;

the exchange of materials, which is optimum for the hydrolysis process, is regulated in terms of power input by an appropriate mechanical mixing device and the regulation of the mass flow of the feedstock material controlled by temperature measurements;

for process optimization purposes, each individual hydrolysis reactor is capable of being run in a different pressure range, temperature range and pH value range and the appropriate supply or removal of heat takes place via a heat exchanger or heating device and the waste heat is capable of being utilized for the wash water for the inert substances;

a device for separating solids is provided in the final hydrolysis stage for the fractions which are not capable of being hydrolyzed (hydrolysis residue), whereby the hydrolysis residue is discharged from the last hydrolysis stage;

a separate washing device is provided for the hydrolysis residue together with removal of the wash waters into the anoxic or aerobic biological stage or into the hydrolysis stage;

a storage container is provided between the hydrolysis stage and the anoxic biological stage for the intermediate storage of the decomposed explosive substances and/or the residual materials which contain explosive substances;

an injection device for the supporting co-substrate is provided in the denitrification reactor in order to ensure the virtually complete elimination of nitrite and nitrate;

an appropriate injection device is provided for at least one of the co-substrates;

the power input to ensure thorough mixing in the reactor of the anoxic stage takes place either via liquid circulation or by blowing in excess nitrogen from the denitrification stage; intermediate storage in a separate container is provided for the excess nitrogen gas;

in addition to mineralization of the residual organic ingredients, extensive nitrification takes place in the aerobic bioreactor and a nitrate enriched partial discharge stream is provided via circulatory operation of the previous anoxically operated stage in the form of a gas-free supply of oxygen;

injection devices for trace elements and nutrient salts and mechanical devices in order to combat foam are provided, in each case, for all the bioreactors;

a chemical oxidation reactor, which serves for the conversion or mineralization of low molecular persistent organic compounds and inorganic compounds, is provided for the further treatment of the waste water which is generated;

biological after-treatment takes place in a biological fixed bed circulatory reactor for any possibly produced residual products in the waste water and, if this is insufficient, an adsorption zone or absorption zone is provided in the form of a safety stage;

a reverse osmosis stage is provided for waste water with a high salt concentration in which the concentrate volume is reduced to the volume of the solids via a subsequent single stage or multi-stage evaporation plant and the permeated material and the vapor condensate are recycled to the hydrolysis stage in the form of process water;

in addition to the waste water purification device, a plant-based purification process is provided in the form of a purification stage for residues;

a container for regenerated materials is provided for the intermediate storage of the regenerated materials which are generated in the adsorption stage or the absorption stage, whereby the regenerated materials in the container for the regenerated materials are discharged, via a return line, and are fed—in a manner in which their flow rate is controlled by the main volume flow—to the chemical oxidation stage;

the power input to the chemical oxidation reactor is achieved with the help of the circulation which takes place via the circulating pump, whereby the injection of the oxidizing agent (ozone, H_2O_2) and circulation take place directly as a result of the input of ozone-containing

air or ozone-containing oxygen gas;

a filtration device for retaining the colloiddally dissolved ingredients of the water is provided between the discharge point of the aerobic bio-rector and a subsequent chemical oxidation stage, whereby the discharge on the filtrate side of the filtration device is forwarded for treatment in the oxidation stage which is free from solids;

a return line is provided for directly recycling the discharge, which is located on the side of the concentrate, from the filtration device to the hydrolysis stage;

the high molecular organic fractions in the discharge, which is located on the side of the concentrate, from the filtration device are treated further via an anaerobic bioreactor in the mesophilic or thermophilic temperature range, whereby the low molecular organic components which are produced are capable of being used in the form of biogas for utilization as energy or in the form of a co-substrate for supplying the anoxically operated bioreactor.

Again, a further preferred form of embodiment of the plant according to the invention is characterized by

- a) a preliminary size reduction device for the treatment of explosive substances and residual materials, which contain explosive substances in the form of coarse particles in order to enlarge their reactive surface area;
- b) one or more subsequent autoclaves in which decomposition (hydrolysis) and, in part, conversion of the explosive substances and residual materials which contain explosive substances into other low molecular organic and inorganic components are achieved in the temperature range between 30° and 374°C and in the pressure range between 0.2 and 221 bar following the addition of alkali or acid;
- c) a subsequent device for separating solids in order to recycle the non-hydrolyzed components into the hydrolysis stage;
- d) subsequent biological treatment comprising bioreactors which are operated anoxically in the mesophilic temperature range and a device for biomass separation and bioreactors which are operated aerobically or anaerobically in the mesophilic temperature range;
- e) a subsequent separating device for the high molecular organic fractions from the

process water which have not been biodegraded;

- f) a subsequent oxidation reactor, which is located on the side of the filtrate, for the chemical oxidative treatment of low molecular persistent organic compounds;
- g) a bioreactor, which is subsequent to the oxidation reactor, for the microbial past-treatment of the chemically pre-treated filtrate;
- h) an adsorption device or absorption device, which is connected subsequently to this [the bioreactor] for eliminating residual organic components from the discharge from the bioreactor;
- i) a return line for the further utilization of the discharged water from the adsorption column or absorption column in the form of process water and transportation water;
- j) a pH controlling device for the waste water prior to leading it off into the main receiving body of water;
- k) a subsequent anaerobic bioreactor which is located on the side of the concentrate and which is used for the extensive fermentation of the high molecular organic components in the mesophilic or thermophilic temperature range; and
- l) a subsequent treatment stage, which is located on the side of the sludge, for the excess sludge that is generated during the biological treatment, whereby this treatment comprises removing water from the sludge along with processing and composting or combustion.

Another preferred embodiment of the plant according to the invention is characterized by the following features:

in the event of the formation of H_2S in the reactor, the waste gases, which are generated in the denitrification stage, are led—for the sake of safety—directly, or via an iron oxide filter, into the aerobic bioreactor, whereby the iron oxide filter is connected in series in the bypass.

The use of the excess sludges, which are low in nitrogen content and which are produced using the process according to the invention and the plant according to the invention, and of the residual high molecular organic ingredients of the process water is of considerable importance within the framework of the invention in the form of

agents which improve the soil or a compost additive for agriculture or forestry after stabilization and the mechanical removal of water or thermal drying;

an energy-supplying low-nitrogen fuel for power plants and heating stations;

an energy-supplying biogas after treatment in an anaerobic fermentation stage; or

a co-substrate, which is usable for the denitrification stage, in the form of low molecular organic compounds following treatment in an anaerobic fermentation stage;

together with the use, in the form of an energy-supplying fuel, of the generated graphite, which is low in nitrogen content, for power plants or heating stations.

Thus the solution according to the invention [to the problems which were posed for the invention at the beginning of the patent] excels by virtue of the following features: the explosive substances or residual materials which contain explosive substances that are to be disposed of, are stored—as a procedure for mitigating danger—only in the aqueous phase or in the constantly moistened state; the explosive substances or residual materials, which contain explosive substances, are conveyed to an autoclave following preliminary particle size reduction, if required (e.g. by means of a conical grinding device), in the form of an aqueous suspension; after the addition of acid, alkali or enzymes, the high molecular organic components are hydrolyzed in an autoclave at a temperature between 30° and 240°C in the pressure range between 0.2 and 32 bar and—following filtration (e.g. [using a] fine filter)—the remaining, non-hydrolyzed, high molecular, organic compounds (such as unreacted nitrocellulose or undissolved denitrated cellulose residues), which are located on the side of the concentrate, are recycled to the hydrolysis process and the remaining inert fractions (such as, for example, graphite in the case of the disposal of propellants from low caliber ammunition and infantry ammunition, or carbonates which are precipitated from the process water which is being conveyed in the circuit) are discharged from the hydrolysis process and washed and the wash waters are recycled to the disposal plant; the low molecular organic and inorganic compounds, which are located on the side of the filtrate and which are produced via the hydrolysis process (such as aliphatic and cyclic alkanes, alcohols, aldehydes, sugars as well as nitrites and nitrates, etc.) along with water-endangering substances (such as, for example, TNT, DNT, diphenylamine, etc.), which are already contained in the explosive substance as stabilizers or additives, are first largely metabolized—following dilution with the

process water which has been taken from the discharge from the entire plant and which has been circulated—in an anoxic bioreactor to give N_2 , CO_2 and excess biomass by means of optional anaerobic and heterotrophic microorganisms; the low molecular organic ingredients, which remain behind in the anoxically operated bioreactor, are degraded in a subsequent aerobic reactor by means of aerobic heterotrophic microorganisms; the dissolved higher molecular organic compounds, which are released from the bacterial lysis process, are then recycled—via a further filtration stage (e.g. ultrafiltration) on the side of the concentrate either on their own or jointly together with the excess sludge from the anoxically or aerobically operated bioreactors following fermentation in an aerobic bioreactor (e.g. an up-flow reactor)—to the anoxically operated reactor in the form of a co-substrate or they are led directly back into the hydrolysis reactor; the discharge of the process water on the side of the filtrate is chemically oxidatively after-treated (e.g. with ozone or H_2O_2) in a reactor (e.g. a tubular reactor) and then, if required, biologically after-treated in a bioreactor (e.g. a fixed bed circulatory reactor) and physically after-treated by means of an adsorption column or an absorption column. No potential for endangering water, soil or air arises from the plant's residual products which are generated on the side where the water is produced and also on the side where the solids are produced.

The storage of the explosive substances and the residual materials, which contain explosive substances, in the moist state or in the aqueous phase brings about a reduction in the hazard potential because of the far lower risk of an explosion. In addition, the abovementioned substances can be treated more safely in a grinding unit for the preliminary particle size reduction of coarse material which might be required. Uncontrollable detonation reactions during mechanical treatment, which are a consequence of local overheating in the grinding unit, can be avoided. Various types of crushing devices (e.g. conical crushing devices, roller-type crushing devices) or chopping devices are conceivable for the preliminary particle size reduction stage. The reactive surface area of the substances that are to be hydrolyzed is increased as a result of this preliminary particle size reduction and the consumption of chemicals, which is required for hydrolysis, is reduced. The fine material that is produced can either be forwarded directly to the hydrolysis stage or it can be stored in reserve in an intermediate storage unit. Since the low molecular organic and inorganic components of the fine material already pass into solution form in the aqueous phase, annoyance due to odors as

a consequence of the microbial decomposition of these substances does occur under certain circumstances; this can be avoided only by using a sealed container. In this connection, it is possible to treat the exhaust air additionally by an iron oxide filter or to introduce it directly into an anaerobic treatment stage. Depending on the inlet pressure in the hydrolysis stage and in the intermediate storage unit, the transportation line to the intermediate storage unit or to the hydrolysis stage has to be constructed in the form of an appropriate high pressure pipeline. An open channel is also adequate in the case of using a gravity line into a container which is not under excess pressure. However, the prerequisite of turbulent flow in order to avoid deposits in the channel or pipe applies to both lines. Use can be made of plastic as the raw material for the feeder line up to temperatures of 110°C and pressures up to 16 bar. Use should be made of steel or non-ferrous metals in the case of higher temperature or pressure levels. In order to utilize the waste heat from the discharge from the hydrolysis reactor for heating the feedstock material to the hydrolysis reactor, a heat exchanger can be connected in series between the connecting flange of the transportation line and the first hydrolysis stage. The hydrolysis reactor can comprise, for example, one or more autoclaves. In order to achieve complete mixing in the hydrolysis stages, the power input, which is required for this purpose, can be achieved via a motor-driven stirrer, via forced circulation of the suspension by means of pumps or via the blowing in of an inert gas. In regard to the latter variant, use is preferably made of the excess gas from the anoxic biological stage. Under certain circumstances when carrying out the process autothermically, the defined removal of thermal power has to be ensured in the autoclave in order to avoid the sudden release of gas and energy. Depending on the inlet gas volume flow rate or depending on the gas inlet temperature, the heat loss from the heat of evaporation can conceivably be sufficient—provided that the point of overloading the reactor is not exceeded—to prevent overheating during the input of power on the side where the gas is located. Otherwise, different cooling systems have to be provided in the autoclave, such as e.g. heat exchangers. The excess thermal energy can be drawn off in both of the abovementioned variants and it can be reused in other subsequent stages in the process. Sparingly soluble organic compounds, which are thus difficult to decompose microbially, are transformed into readily soluble and, on occasions, readily biodegradable products with the help of hydrolysis. The hydrolysis reactions proceed at different rates depending on the pH value that has been set up and the operating temperature that has been arranged. The optimum temperature and pressure ranges are 30° to 150°C and 1 to 4 bar, respectively, depending on

the nature of the agent which is used for the decomposition reaction. Nitrites, nitrates, lower aliphatic hydrocarbon compounds and dissolved denitrated cellulose residues are primarily produced during hydrolysis. In addition, unreacted nitrocellulose components and inert fractions, such as graphite, remain behind to some extent in the form of a solid residue in the solution and these have to be separated from the liquid phase by means of a separating device. In addition to gravitational separators and centrifugal separators, a flotation stage, sieving devices, fine filters or micro-filters or even combinations of the abovementioned separation technologies are available as separating devices. Gravitational separation can be carried out simultaneously in a storage container which is provided between the hydrolysis stage and any desired filtration device. The inert fractions can already be separated from the undissolved organic components here. The latter are removed from the liquid phase only with the help of a subsequent filtration unit and they are recycled to the hydrolysis stage in the form of a concentrated solution which contains solids. In regard to optimum utilization of the operating chemicals, the storage container can additionally be used for an after-ripening process in which further solids from the suspensions of explosive substances, which were treated beforehand in the hydrolysis stage, react with the agent, which is used for the decomposition process, and pass into solution. Gases, which might possibly escape from the solution, are led through an iron oxide filter via a suctional removal device or they are blown into the aerobic biological stage. The exhaust air, which escapes from the intermediate storage unit, can also be purified by means of a gas washing unit. Subsequently, the inert fractions that have been separated are largely freed from nitrogen-containing substances in a washing stage using fresh water and added acids or alkalis and then they are filtered off. The inert fractions are collected in containers and can be used as energy carriers in a combustion unit with no additional purification of the flue gases. The wash water, which is generated, is either recycled to the hydrolysis stage or to the anoxic biological stage in the form of waste water filtrate. Provided that no further water endangerment arises from these substances, the inert fractions can also be used as filtration aids for the removal of water from the excess sludge. Because of its high concentration of toxically acting nitrite, the filtrate water cannot be treated in an aerobic bioreactor since the metabolic activity of the aerobic microorganisms is markedly decreased in the presence of nitrite. For this reason, the solution is first diluted with process water, which is being conveyed in the circuit, or with other waste water. However, the dilution of the solution is governed primarily by the maximum concentration of nitrite at which a decrease in

biological activity in the denitrification reactor does not yet arise. Next, after neutralization, treatment in an anoxically operating bioreactor then takes place in which the dissolved nitrites and nitrates can be used as a source of oxygen for the biochemical oxidative conversion of the organic hydrolysis products by denitrifying bacteria (denitrification stage). Thus the organic and inorganic ingredients in the water can be metabolized at the same time. During this biochemical process, the nitrites and nitrates are largely transformed into molecular nitrogen and only minimally into intracellular organically bound nitrogen or, as a result of ammonification, into ammonium [compounds]/ammonia. On the one hand, the organic ingredients are metabolized to give CO_2 (catabolism) via the utilization of the oxygen, which is bound in the nitrite or nitrate, and then they serve, on the other hand, as building blocks for the assembly of cells (anabolism). As a result of the elimination of nitrate and nitrite, the pH value in the reactor can increase to values around 9.6. The increase in pH value is only partially buffered by the conversion of the CO_2 , which is dissolved in the water, into carbonates and hydrogen carbonates and this brings about an increase in the [amount of] dissociated organic compounds. Provided that these organic compounds do not act toxically or in an inhibiting manner on the activity of the microorganisms, a higher rate of bacterial growth can be expected because of the increased supply of nutrient. Various types of reactors can be used in the denitrification stage, such as e.g. stirred reactors, tubular reactors, fluidized layer reactors, fixed bed circulatory reactors or fluidized bed reactors. A carrier material can be used in all the abovementioned types of reactors in order to increase the bacterial dwell time. However, this measure is required only when the rate of generation of the bacteria is greater than their dwell time in the reactor and thus the microorganisms are washed out of the system (wash-out). Other possibilities for retaining bacteria in the reaction systems would be biomass separation according to the principle of gravitational separation, centrifugal separation, surface filtration or volume filtration and subsequent recycling of the bacterial sludge. The recycling of bacterial sludge can be combined with aerobic or anaerobic stabilization of the sludge. The measures indicated above for retaining bacteria are also applicable to the other biological stages. Since an over-supply of nitrite and nitrate relative to the dissolved organic compounds is present in most cases in these waste waters from the hydrolysis process, the addition of a co-substrate in the form of waste water, which contains organic compounds or solids, is required in order to eliminate the inorganic nitrogen compounds virtually completely. All sources of domestic waste water and industrial waste

water which are contaminated with hydrocarbons can be used as the co-substrate. In addition, solids (e.g. wet trash) or organic sludges, which contain solids (e.g. excess sludges from sewage treatment plants), along with pure organic compounds such as sugar, pure organic acids, alcohols or alkanes and alkanols can also be used. Accordingly, different injection devices are provided depending on the feedstock material. For solids, use would be made primarily spiral pumps would be used for sludges. Rotary pumps or membrane pumps are used for injecting liquids and co-substrates which are free from solids. The injection of a gaseous co-substrate, e.g. methane or municipal gas, can take place via a servo-component which is operated by means of a motor or pneumatically and which is installed between a high pressure gas line and the denitrification reactor, or the gas is introduced via a blower. An aerobic biological stage follows on from the anoxically operated biological stage.

The elimination of substances such as nitrite, which inhibits the microorganisms' metabolic process, now permits further biological treatment of other substances, which are degradable only with difficulty, in an aerobic reactor in which nitrification can take place simultaneously under certain circumstances, or in a further aerobic biological stage. The mineralization of water-endangering substances, such as amino-aromatic compounds, which are capable of being produced in the previous anoxic biological stage, or stabilizers, which are contained in the explosive substance and which have not been attacked either in the hydrolysis stage or in the anoxic biological stage, is the most important objective, in particular, of the treatment in the aerobic bio-stage. Since the degradation of these substances requires longer dwell times in the reactor, use is made of carrier materials for the bacteria in order to avoid excessively large dimensions in the design of the reactor, whereby this carrier material simultaneously removes the organic ingredients from the process water by means of adsorption in the reactor. Thus the dwell time of these substances is decoupled from the average hydraulic dwell time. Oxidation of the ammonia or ammonium [compounds], which are dissolved in the process water and which are released during the mineralization of some organic compounds, takes place during nitrification. As is the case in every municipal sewage treatment plant, the ammonia is oxidized to nitrite and nitrate along with the simultaneous digestion of the carbonate buffer present in the process water, by the chemolithoautotrophic microorganisms, i.e. nitrosomonas and nitrobacter. The difference, relative to the conditions in a sewage treatment plant, resides in the significantly higher concentration of ammonium [compounds] and hence also the

ammonia concentration and thus in the very much higher volume-specific oxygen demand. The supply of oxygen is ensured either via high pressure aeration or injectors in the liquid circulation lines of the reactor. The reactors are either supplied with atmospheric oxygen or pure oxygen. The use of pure oxygen is to be preferred to atmospheric oxygen if ingredients, which are readily capable of being stripped, are present. If, for cost reasons, the use of pure oxygen is to be avoided, then the exhaust air from the bioreactor can be led over an exhaust air treatment unit. However, if they have not been decomposed microbially, it can generally be expected that the components which are capable of being stripped will escape together with the excess nitrogen gas from the anoxic stage. In this case, the nitrogen gas, which is loaded with organic compounds, can be treated by means of an exhaust air purification stage.

Depending on the ingredients, the following are available as the exhaust air purification stage: gas washers (jet washers, centrifugal washers or falling film washers); adsorption stages under normal pressure (filters with adsorbents such as e.g. A-coke, coke from [soft] brown coal which is produced by low temperature distillation, compost); high pressure exchange adsorption; absorption stages (washers with organic adsorbents); condensation stages (direct or indirect condensation); aerosol separation; chemisorptive purification stages (e.g. iron oxide filters); catalytic after-burning; thermal after-burning; bio-filters or a combination of the processes [which are contained within] the abovementioned stages. To the extent that the residual ozone from the exhaust air from an ozonization stage, which is possibly to be provided in the design of the process, is used for the oxidation of the organic components, an ozone treatment stage, which is previous to the abovementioned purification processes, is also available for the partial purification of the exhaust air stream.

The excess sludge, which is generated from all the biological stages, is removed from the process water and concentrated via separating devices which are already known according to the prior art. The concentration process can take place, again, via known devices according to the principle of gravitational separation, flotation-based separation, centrifugal separation, surface filtration or volume filtration as well as thermal drying. Processes according to the recognized rules of technology are already available for the additional treatment of the sludges. Here, processes such as composting, pyrolysis or combustion would be used. In addition, consideration can be given to the extent to which the excess sludge is capable of being used as an agent for improving the soil in agriculture or forestry, provided that no

endangerment or impairment of the air, water or soil arises from it. Even after this biological treatment, residual contaminants can still possibly be expected in the water in the form of dissolved denitrated cellulose which, following intermediate storage, are concentrated by means of a separating device and are either transformed into organic acids and alcohols after aerobic fermentation or even into biogas following a methanization stage. All these products can be used as a co-substrate in the denitrification stage in order, likewise, to catabolize the excess nitrites and nitrates. The biogas can also serve as a supplier of energy. Depending on the purpose for its use, the concentrate can also be mixed in with the excess sludge.

Inert gas can also be produced via the combustion of biogas in a thermal inert gas plant, whereby the inert gas is used as a supplement to the excess nitrogen from the anoxic biological stage for the input of power to the reactors or in the form of hot exhaust gas for directly heating the various stages in the process. Under certain circumstances, the anaerobic treatment stage can also be operated without a previous system for concentrating the organic compounds.

The solution, which has largely been freed from organic compounds, at the rear of the separating device might still contain persistent organic compounds which are converted into more readily degradable organic and inorganic compounds in a chemical oxidation stage with the use of the oxidizing agents ozone, NaOCl or Cl_2 as well as H_2O_2 in combination with UV light. The use of NaOCl or Cl_2 for oxidation should be avoided because of the problems with AOX [adsorbable organic halides] which are to be feared. After the oxidative treatment with ozone or H_2O_2 , the ingredients are degraded in the subsequent biological treatment stage provided that they have not already been mineralized directly by oxidation. Biological degradation preferably takes place in a reactor with carrier-fixed bacteria. The carrier layer is composed of an upper layer of A-coke—at which, in order to protect the microorganisms, the residual oxidizing agents that are dissolved in the process water react to completion—and a gravel layer which is intended to be a colonizing surface for microorganisms. As a safety stage, an adsorption or absorption stage can be subsequent to the discharge from the bioreactor in order to separate the unreacted organic ingredients. Depending on the salt concentration, the discharge can be led back, in its entirety or in the form of a sub-stream, into the transportation line via a return line and hence into the intermediate storage unit prior to the hydrolysis stage. The concentrates generated during the possible regeneration of the resins, are

again treated in the chemical oxidation reactor. After treatment by means of a desalination zone, any process water, which exhibits an excessively high salt concentration at the end of the abovementioned process stage, can be reused for the hydrolysis process or for the dilution of the solutions which are generated by hydrolysis.

After intermediate storage after checking the pH and making the correction, which might possibly be required, to the pH value, the sub-stream, which is discharged from the plant in the form of waste water, is introduced into the receiving body of water.

Examples of embodiments

Additional embodiments of the invention will be elucidated in more detail on the basis of the examples illustrated in the Figures. Identical reference numbers are used for identical elements.

Fig. 1: shows the basic flow diagram of the process according to the invention for the chemical/biological disposal of explosive substances and residual substances which contain explosive substances;

Fig. 2: shows the process flow diagram of a plant according to the invention for the chemical/biological disposal of explosive substances and residual substances which contain explosive substances.

The structure and the collaboration of the individual process stages in a plant for the chemical/biological disposal of explosive substances and residual substances, which contain explosive substances, are generally described in Fig. 1.

The most important individual process stages are specified more exactly, by way of example, in Fig. 2 on the basis of a plant for the chemical/biological disposal of explosive substances and residual substances which contain explosive substances. In Fig. 1, for example, the starting point is the treatment of the propellants generated by dismantling [ammunition, etc.]. However, the explosive substances can also derive from obsolete dumps or they can be contained in the process water from a washing plant for soil which has been contaminated by explosive substances. According to Fig. 2, a conical crusher 31 could be used, for example, as the apparatus for the subsequent preliminary particle size reduction unit. In this case, the aqueous suspension, which is generated in this way, is treated by adding a basic decomposing

agent, e.g. NaOH [at injection station] 5.1 at a temperature of about 100°C and at the ambient pressure. However, hydrolysis in a higher pressure and temperature range is also conceivable, whereby an autothermic process is possible and a more complete hydrolysis and decomposition reaction can be expected while maintaining high concentrations of the feedstock materials. In the case of complete reaction, the subsequent separating device can be used, for example, as a pure fine filter for separating the inert substances since the high molecular organic compounds are no longer present in undissolved form and the serviceable life of the filter will be increased. In the case of higher concentrations of inert substances, the use of gravitational separators would also be conceivable. In Fig. 1, the starting point is the anoxic biological treatment of an extremely dilute form of the decomposed solution of the explosive substance via the addition of a co-substrate, whereby this treatment stage is provided behind the filtration stage. The dilution, which is achieved, would be in the range between 1:1 and 1:400. Utilization of the excess nitrogen gas does not take place.

The preferred process, which is sketched in Fig. 1, would proceed as follows according to the plant as illustrated in Fig. 2.

The propellant, which is supplied in the dry or moist state, is manually mixed in with the circulating water; the propellant is then reduced in particle size in a preliminary manner using a conical crusher 31 and, via a transportation channel 1, it is either stored on an interim basis in a double-walled storage container 2 comprising PE or it is led directly, in the form of a suspension, into the continuously operated hydrolysis stage 3 which comprises two sequentially connected stirred reactors. The propellants largely pass into solution following the addition of NaOH from the injecting station 5.1 using a process temperature of 100°C or they experience direct decomposition. The thermal energy, which is released in this regard, can be used—with the objective of achieving an autothermically and continuously operated hydrolysis process—for heating the propellant suspension which is being fed in. An after-ripening process takes place in the subsequent intermediate storage unit 4. The funnel-shaped basin, which is used for this purpose, is thermally insulated. In addition, it permits sedimentation-based separation of the inert fractions of the organic solids. The inert fractions are subjected to a washing process in a stirred reactor 29 following the addition of fresh water and these are collected in the container 30 after the removal of water using a chamber filter press 21. The wash water gets back into the first hydrolysis reactor 3.1 in the form of filtrate

waste water from the chamber filter press. The process water from the intermediate storage unit 4 is freed from organic solids via a fine filtration unit 6 (e.g. a cartridge filter) at an excess pressure of about 0.2 to 4 bar. The organic solids are recycled to the first hydrolysis reactor 3.1 and can be subjected to decomposition one more time. After adding nutrient salts, trace elements for supporting the substrate and H_3PO_4 for neutralization, via the injecting stations 5.4, 5.5 and 5.3, following a further addition of co-substrate, the filtrate experiences dilution in the ratio 1:50 relative to the initial concentration. The diluted solution is denitrified in an anoxically operated tubular suspension reactor 8 and the excess gas, which is thereby generated, is processed in an iron oxide filter 7. Separation of the biomass takes place with the help of a conventional sedimentation basin 9. The excess sludge, which is generated, is concentrated in a concentrator 18, which is made from PE, and, after the addition of a flocculating agent from the injecting station 19, it is then subjected to a flocculation process in a tubular reactor 20. After the removal of water via the chamber filter press 21, the flocculated sludge can be conveyed either together with the inert fractions or on its own into the second mixing stage 24 and there it is inoculated with ready-to-use compost. Controlled pre-retting then takes place in aerated collection containers. Part of the ready-to-use compost is conveyed to the first mixing stage 23 and, after the optional addition of lime from the silo 22, it is used again for initial inoculation. The process water, which runs off in the purified discharge from the sedimentation basin 9, is treated further in a two-stage aerobic biological process 10. The aerobic biological treatment comprises two serially connected, solid bed, circulatory reactors which can be supplied with atmospheric oxygen or pure oxygen via the circulating water line. The degradation of the residual low molecular hydrocarbon compounds, which have not been eliminated at all in the anoxic biological stage—because of the difficulty with which they are capable of being degraded—or which have been eliminated only partially or which have been converted into other organic compounds, takes place in the first aerobic stage or the second biological stage 10.1. The process water is largely nitrified in the second aerobic stage or the third biological stage and experiences a slight drop in pH value as a result. The discharge from the third biological stage is held in reserve in an intermediate storage basin 10.3. Part of the process water being held in reserve serves for back-washing the solid bed, circulatory reactors 10.1 and 10.2. The water for back-washing together with the excess sludge is treated further as already described above. The dissolved high molecular organic compounds such as denitrated

cellulose—in the form of a concentrate on its own or together with concentrated excess sludge—is converted in an anaerobically operated up-flow reactor 28, via the ultrafiltration unit 11, into low molecular hydrocarbons. Under certain circumstances, the permeated material, which is generated by the ultrafiltration unit 11, contains persistent low molecular organic compounds and these are mineralized, or at least transformed, in a chemically oxidative treatment stage 12 in such a way that they can again be subjected to further biological treatment. The chemically oxidative treatment stage 12 comprises a tubular suspension reactor 12.1 (ozone reactor) and a UV reactor 12.5. Their provision with the oxidizing agents H_2O_2 and ozone takes place with the help of an H_2O_2 injection station 12.6 and an ozone generator 12.2 which is supplied by a liquid oxygen tank 12.3. The elimination of excess residual ozone from the exhaust gas is achieved by an ozone destruction unit 12.4. The subsequent biological treatment takes place in a non-aerated, solid bed, circulatory reactor 13. The oxygen, which is dissolved in the discharge from the oxidation reactor following the ozone treatment, is sufficient for supplying oxygen to the microorganisms. The additionally persistent organic chemicals pass through the solid bed, circulatory reactor 13 in undamaged form and are separated from the process water in the subsequent adsorber column 14. The adsorber column 14 is not regenerated according to the illustration in Fig. 2. The process water, which emerges from the outlet of the adsorber column 14, is held in reserve in the basin for the storage of the process water and can serve as circulating water for the hydrolysis process or as water for dilution purposes prior to the anoxic biological stage. After the pH checking stage 17, the excess water is led, in the form of waste water, into the receiving body of water. The pH value of the waste water can be appropriately corrected via an injection station for pH control 16.

As an alternative for the treatment of the process water according to the process designs 12, 13 and 14, treatment in a plant-based purification stage 26 with subsequent storage in the form of a reserve in a separate storage basin for process water 27 is available in the case of lower contamination of the permeated material.

List of reference numbers:

- | | |
|---|---------------------------|
| 1 | Transportation channel |
| 2 | Intermediate storage unit |
| 3 | Hydrolysis stages |

- 3.1 First hydrolysis stage
- 3.2 Second hydrolysis stage
- 4 Intermediate storage unit
- 5 Stations for injecting chemicals
- 5.1 NaOH
- 5.2 Cellulose
- 5.3 H_3PO_4
- 5.4 Nutrient salt
- 5.5 Trace elements
- 6 Pressure filter
- 7 Iron oxide filter
- 8 First biological stage
- 9 Sedimentation basin
- 10 Aerobic biological treatment stage
- 10.1 Second biological stage
- 10.2 Third biological stage
- 10.3 Intermediate storage basin
- 11 Ultrafiltration
- 12 Chemical oxidative treatment stage
- 12.1 Ozone reactor
- 12.2 Ozone generator
- 12.3 O_2 tank
- 12.4 Ozone destruction unit
- 12.5 UV
- 12.6 H_2O_2
- 13 Solid bed circulatory reactor
- 14 Adsorber column
- 15 Storage basin for process water
- 16 Injection station
- 16.1 HCl
- 16.2 NaOH
- 17 pH control
- 18 Concentrator
- 19 Polyelectrolyte
- 20 Tubular flocculation unit
- 21 Filter press
- 22 Lime silo
- 23 First mixer
- 24 Second mixer
- 25 Retting container
- 26 Plant-based purification stage
- 27 Storage basin for process water
- 28 Anaerobic fermentation stage
- 29 Washing device for inert material
- 30 Container
- 31 Preliminary size reduction unit

Claims

1. Process for the combined chemical/biological disposal of explosive substances and residual materials, which contain explosive substances, characterized by the following steps:
 - a) storage in a storage container (2), as a mixture of the explosive substances that are present in the form of an aqueous suspension, from the dismantling of [ammunition] or excess production or residual materials which contain explosive substances and which are generated when cleaning up obsolete armament dumps;
 - b) hydrolysis of the ingredients that are present in the suspension after adding acid, alkali or enzymes and decomposing the high molecular organic substances into low molecular organic and inorganic components which are more readily soluble in the process solution and which can thus be treated more effectively in the subsequent biological stage, whereby, depending on the operational agent, the operating range is between 30° and 374°C at a pressure level between 0.2 and 221 bar; separation of colloiddally present high molecular residual hydrolysis products with an appropriate separating device, whereby the concentrates that are generated are fed back again into the hydrolysis stage (3) and inert substances are discharged from the process;
 - c) the exhaust gases, which arise during hydrolysis under certain circumstances, are purified by means of absorption, adsorption or chemisorption and the concentrates, which comprise injurious substances and which are generated in this way, are led off to the biological treatment stage;
 - d) after appropriately prescribed dilution, the organic compounds that are produced during hydrolysis and the inorganic components, such as nitrite or nitrate, which have passed into solution as a consequence of the release of functional groups, serve as the substrate and/or as a source of oxygen for the microorganisms in a biological degradation process which is run anoxically; the oxygen donors, i.e. nitrite and nitrate, are predominantly transformed into pure nitrogen (denitrification) by enzymatic reduction and they are converted into ammonium [compounds] or ammonia (ammonification) only to a minor extent; the oxygen that is liberated as a result of this, assists the microorganisms in oxidizing the organic ingredients in the process solution;

the exhaust gas, which is produced in this biological degradation process, is virtually free from toxic substances (nitrogen oxides) and is composed largely of the inert gases N₂ and CO₂;

- e) the excess of nitrite or nitrate in the process solution can be reacted microbially after adding further carriers of organic compounds (co-substrates) such as

the organic ingredients, which are degradable only with difficulty and which could not be reacted microbially in the anoxic biological stage, are mineralized in an aerobic biological stage in which complete nitrification takes place simultaneously and the process water has virtually no nitrite and ammonia at the discharge point of the aerobically operated bioreactor;

the separation of the colloiddally present biomass from the high molecular residual hydrolysis products and their recycling into the abovementioned hydrolysis stage or treatment in an additional biological anaerobic fermentation stage takes place in the subsequent device;

photochemical or purely chemical treatment of the discharge from the aerobic biological stage as well as additional biological after-treatment and separation of the persistent organic compounds by means of a subsequent adsorption or absorption zone and a unit for removing water from the excess sludge from all of the abovementioned biological stages; waste water filtrate recycling to the disposal plant and biological stabilization of the sludge which has had part of its water removed or direct additional thermal treatment in a pyrolysis unit or a combustion unit;

- f) extensive reuse of the process water for diluting the concentrated solutions which are generated from the hydrolysis stage.
2. Process according to claim 1, characterized in that the thermal energy, which is released during hydrolysis, is utilized within the plant for heating other stages in the process.
 3. Process according to one of the claims 1 to 2, characterized in that a process water circulation system, which is controlled by its salt concentration, is provided for the intermediate storage of the process water.

4. Process according to one of the claims 1 to 3, characterized in that the concentrates and regenerated materials which are generated from the physical separation processes used for processing the process solution are stored on an intermediate basis and are treated one more time in the biological or chemical treatment stages.
5. Process according to one of the claims 1 to 4, characterized in that the process is operated in combination or in parallel with a municipal sewage treatment plant or an industrial sewage treatment plant or a garbage fermentation plant.
6. Process according to one of the claims 1 to 5, characterized in that a residual organic product, which is largely free from nitrogen materials, is generated from a feedstock substance with a high proportion by mass of nitrogen.
7. Process according to one of the claims 1 to 6, characterized in that use is made, as the co-substrate, of sugar, molasses or other residual materials from the foodstuffs industry, wet garbage, municipal or organically contaminated industrial waste water, ground water that has been contaminated with organic compounds, and waste filtrate water from municipal sewage treatment plants.
8. Plant for the implementation of the process for the combined chemical/biological disposal of explosive substances and residual materials, which contain explosive substances, according to one or more of the claims 1 to 7, [whereby the plant is equipped] with an oxidation reactor with a subsequent bioreactor and/or a subsequent absorber resin column for extensively cleaning up gunpowder solutions which have been pre-treated chemically and biologically, [whereby the plant is equipped] with several bioreactors for the combined anoxic, aerobic and/or anaerobic treatment of chemically hydrolyzed suspensions of explosive substances and [whereby the plant is equipped] with several autoclaves which are capable of being connected in parallel or in series in the form of a single stage or multiple stage hydrolysis process, characterized by the following features: on the inlet side, the explosive substance and the residual material, which contains an explosive substance, is reduced in particle size in a preliminary manner and is conveyed in the form of an aqueous suspension via a transportation device or transportation line (1) to the hydrolysis stage (3) after intermediate storage; use is made, as the first hydrolysis stage (3.1), of a reactor for

high pressure operation at, optionally, 0.2 to 221 bar and at temperatures between 30° and 374°C; the non-hydrolyzed residual material is separated from the aqueous solution via a device (6) for separating solids and is recycled to the hydrolysis stage; on the side of the filtrate, a single stage or multi-stage anoxic biological process (8) is used for the elimination of nitrite and nitrate, whereby extensive catabolism of the dissolved organic low molecular hydrolysis products takes place as a consequence of denitrification; a heating device is provided for the individual anoxically, aerobically and anaerobically operated bioreactors by means of which the operating temperature ranges can be maintained between 15° and 65°C; behind the anoxic biological stage, a device for biomass separation (9) is provided in the reactor for retaining the denitrifying bacteria; the fraction, which carries the clear water, is then subjected to further aerobic and/or anaerobic treatment in a bioreactor (10) or several sequentially connected bioreactors in order to mineralize extensively the organic ingredients that are difficult to degrade; at the end of the abovementioned biological stage—in the case of high residual concentrations of persistent organic substances or of organic substances which are non-treatable only in the previous reactor stages via a separating device (11)—the organic fraction with moderate and high molecular weight is virtually completely removed from the process solution and is recycled, in the form of a concentrate, into the hydrolysis stage (3) or—after biological fermentation (28) to give low molecular compounds—it is fed, in the form of a co-substrate, into the anoxic biological stage (8) and—following further treatment—the fraction, which has been freed from organic compounds, is discharged from the process in the form of waste water.

9. Plant according to claim 8, characterized in that one or more injection devices (5) for alkalis, acids and enzymes including the corresponding stock supplies are provided on the inlet side of the hydrolysis reactor in order to make additions to the suspension.
10. Plant according to one of the claims 8 and 9, characterized in that the control of the exchange of materials, which is optimum for the hydrolysis process, is regulated in terms of power input by an appropriate mechanical mixing device and the regulation of the mass flow of the feedstock material takes place via temperature measurements.
11. Plant according to one of the claims 8 to 10, characterized in that, for process

optimization purposes, each individual hydrolysis reactor is capable of being run in a different pressure range, temperature range and pH value range and the appropriate supply or removal of heat takes place via a heat exchanger or heating device and the waste heat is capable of being utilized for the wash water for the inert substances.

12. Plant according to one of the claims 8 to 11, characterized in that a device (6) for separating solids is provided in the last hydrolysis stage (3) for the fractions, which are not capable of being hydrolyzed (hydrolysis residue), whereby the hydrolysis residue is discharged from the last hydrolysis stage.
13. Plant according to one of the claims 8 to 12, characterized in that a separate washing device (29) is provided for the hydrolysis residue together with discharge of the wash waters into the anoxic or aerobic biological stage or into the hydrolysis stage (3).
14. Plant according to one of the claims 8 to 13, characterized in that a storage container (4) is provided between the hydrolysis stage (3) and the anoxic biological stage (8) for the intermediate storage of the decomposed explosive substances and/or the residual materials which contain explosive substances.
15. Plant according to one of the claims 8 or 13 and 14, characterized in that an injection device for the supporting co-substrate is provided in the denitrification reactor (8) in order to ensure the virtually complete elimination of nitrite and nitrate.
16. Plant according to claim 15, characterized in that an appropriate injection device is provided for at least one of the co-substrates.
17. Plant according to claims 8 or 13 to 16, characterized in that the power input in order to ensure thorough mixing in the reactor of the anoxic stage (8) takes place either via liquid circulation or by blowing in excess nitrogen from the denitrification stage and intermediate storage in a separate container is provided for the excess nitrogen gas.
18. Plant according to claims 8 or 13 to 17, characterized in that, in addition to mineralization of the residual organic ingredients, extensive nitrification takes place in the aerobic bioreactor (10) and a nitrate enriched discharge sub-stream is provided via circulatory operation of the previous anoxically operated stage in the form of a gas-free supply of oxygen.

19. Plant according to claims 8 or 13 to 18, characterized in that injection devices for trace elements and nutrient salts and mechanical devices in order to combat foam are provided, in each case, for all the bioreactors.
20. Plant according to claims 8 or 13 to 19, characterized in that a chemical oxidation reactor (12), which serves for the conversion or mineralization of low molecular persistent organic compounds and inorganic compounds, is provided for the further treatment of the waste water which is generated.
21. Plant according to claims 8 or 13 to 20, characterized in that biological after-treatment takes place in a biological, fixed bed, circulatory reactor (13) for the residual products in the waste water and an adsorption zone or absorption zone (14) is provided in the form of a safety stage.
22. Plant according to claims 8 or 13 to 21, characterized in that a reverse osmosis stage is provided for any waste water with a high salt concentration in which the concentrate volume is reduced to the volume of the solids via a subsequent single stage or multi-stage evaporation plant and the permeated material and the vapor condensate are recycled to the hydrolysis stage (3) in the form of process water.
23. Plant according to claim 20, characterized in that, in addition to the waste water purification device, a plant-based purification process (26) is provided in the form of a purification stage for residues.
24. Plant according to claims 20 and 21, characterized in that a container for regenerated materials is provided for the intermediate storage of the regenerated materials that are generated in the adsorption or absorption stage (14), whereby the regenerated materials in the container for the regenerated materials are discharged, via a return line, and are fed—in a manner in which their flow rate is controlled by the primary volume flow—to the chemical oxidation stage (12).
25. Plant according to claim 20, characterized in that the power input to the chemical oxidation reactor (12) is achieved with the help of the circulation which takes place via the circulating pump, whereby the injection of the oxidizing agent (ozone, H_2O_2) or circulation take place directly as a result of the input of ozone-containing air or ozone-containing oxygen gas.

26. Plant according to claims 8 to 21, characterized in that a filtration device (11) for retaining the colloidally dissolved ingredients of the water is provided between the discharge point of the aerobic bioreactor and a subsequent chemical oxidation stage (12), whereby the discharge on the filtrate side of the filtration device is forwarded for treatment in the oxidation reactor (12) which is free from solids.
27. Plant according to claims 8 to 20 and 25, characterized in that a return line is provided for directly recycling the discharge, which is located on the side of the concentrate, from the filtration device (11) to the hydrolysis stage (3).
28. Plant according to one of the claims 8 to 10 or 25 to 26, characterized in that the high molecular organic fractions in the discharge—which is located on the side of the concentrate—from the filtration device (11) are treated further via an anaerobic bioreactor (28) in the mesophilic or thermophilic temperature range, whereby the low molecular organic components which are produced are capable of being used in the form of biogas for utilization as energy or in the form of a co-substrate for supplying the anoxically operated bioreactor.
29. Plant according to one of the claims 8 to 28, characterized by
 - a) a preliminary size reduction device (31) for the treatment of explosive substances and residual materials, which contain explosive substances in the form of coarse particles, whereby this is in order to enlarge their reactive surface area;
 - b) one or more subsequent autoclaves in which decomposition (hydrolysis) and, in part, conversion of the explosive substances and residual materials, which contain explosive substances, into other low molecular organic and inorganic components are achieved in the temperature range between 30° and 374°C and in the pressure range between 0.2 and 221 bar following the addition of alkali or acid;
 - c) a subsequent device (6) for separating solids in order to recycle the non-hydrolyzed components into the hydrolysis stage (3);
 - d) subsequent unit for biological treatment comprising bioreactors (8), which are operated anoxically in the mesophilic temperature range, and a device for biomass separation (9) and bioreactors (10) which are operated aerobically or anaerobically in the mesophilic temperature range;

- e) a subsequent separating device for the high molecular organic fractions from the process water that have not been biodegraded;
 - f) a subsequent oxidation reactor (12), which is located on the side of the filtrate, for the chemical oxidative treatment of low molecular persistent organic compounds;
 - g) a bioreactor (13), which is subsequent to the oxidation reactor (12), for the microbial after-treatment of the chemically pre-treated filtrate;
 - h) an adsorption device or absorption device (14), which is connected subsequently to this [the bioreactor] for eliminating residual organic components from the discharge from the bioreactor;
 - i) a return line for the further utilization of the discharge water from the adsorption column or absorption column in the form of process water and transportation water;
 - j) a pH controlling device (17) for the waste water prior to leading it off into the main receiving body of water;
 - k) a subsequent anaerobic bioreactor (28) which is located on the side of the concentrate and which is used for the extensive fermentation of the high molecular organic components in the mesophilic or thermophilic temperature range; and
 - l) a subsequent treatment stage, which is located on the side of the sludge, for the excess sludge that is generated during the biological treatment, whereby this treatment comprises [a unit] (21) for removing water from the sludge along with processing and composting (22-25) or combustion.
30. Plant according to one of the claims 8 to 29, characterized in that, in the event of the formation of H_2S in the reactor, the waste gases, which are generated in the denitrification stage, are led—for the sake of safety—directly, or via an iron oxide filter, into the aerobic bioreactor, whereby the iron oxide filter is connected in series in the bypass.
31. Use of the excess sludges, which are low in nitrogen content and which are produced using the process according to claims 1 to 7 and the plant according to claims 8 to 30, and of the residual high molecular organic ingredients of the process water in the form

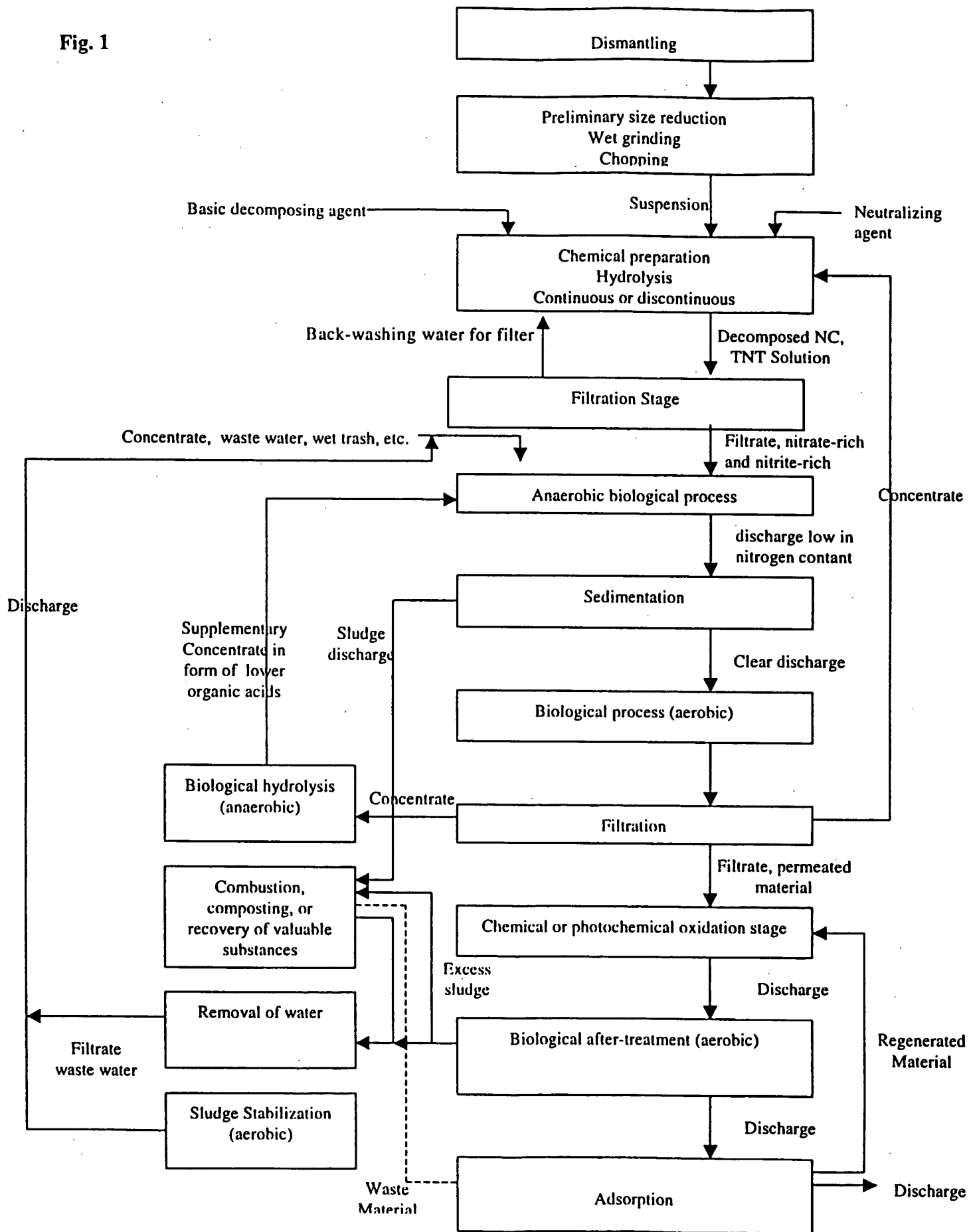
of agents which improve the soil or a compost additive for agriculture or forestry, whereby this is after stabilization and the mechanical removal of water or thermal drying;

an energy-supplying low-nitrogen fuel for power plants and heating stations;

an energy-supplying biogas following treatment in an anaerobic fermentation stage; or

a co-substrate, which is usable for the denitrification stage (8), in the form of low molecular organic compounds following treatment in an anaerobic fermentation stage together with the use, in the form of an energy-supplying fuel, of the graphite, which is generated and which is low in nitrogen content, for power plants or heating stations.

Fig. 1



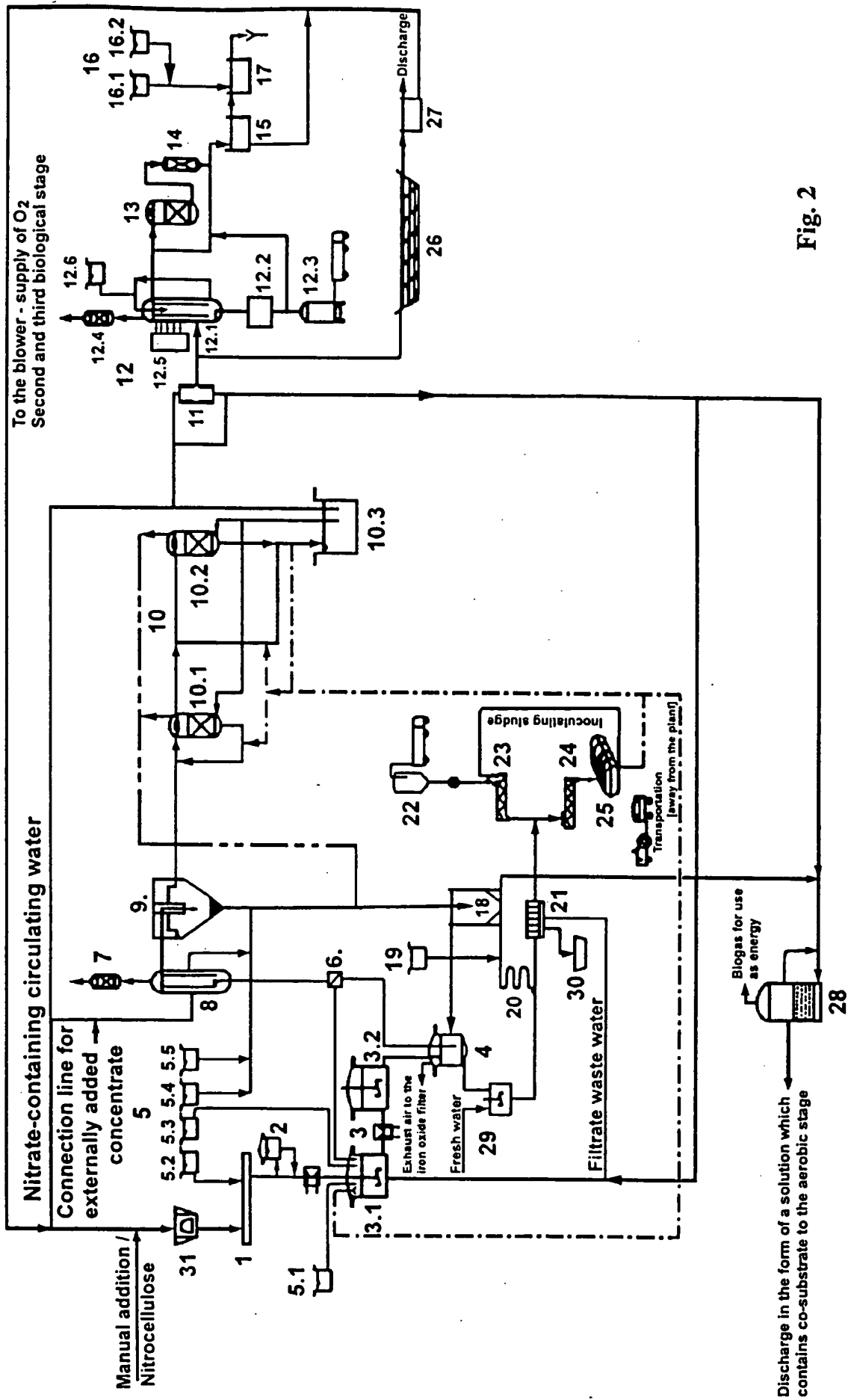


Fig. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.